

Flammfeste, elektronenstrahl- härtbare Reaktivharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Marco Reinhold Rettig

Geboren am 27.11.1981 in Baden-Baden

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Gutachter: PD Dr. Siegfried Vieth

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Monika Bauer am Lehrstuhl Polymermaterialien der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus in Teltow im Zeitraum von August 2007 bis November 2010 angefertigt.

Frau Prof. Dr. **Monika Bauer** danke ich herzlich für die Möglichkeit, die Arbeit in ihrem Arbeitskreis durchführen zu können, die Bereitstellung des interessanten Themas, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für ihre Unterstützung und ihr Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. **Erhard Kemnitz** und Herrn PD Dr. **Siegfried Vieth** danke ich für die schriftliche Begutachtung meiner Dissertation.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Einen großen Anteil haben hierbei die Mitarbeiter der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite (PYCO) und der InnoMat GmbH in Teltow.

Herrn **Hagen Zollfrank** möchte ich herzlich für die Einführung in die Elektronenstrahlhärtung von Harzen, die IR- und Raman-Spektroskopie sowie die vielen konstruktiven Gespräche zu meiner Arbeit danken.

Bei Herrn Dr. **Hans-Jürgen Gläsel** bedanke ich mich für die Bereitstellung der phosphorhaltigen Nanopartikel, die Herstellung der Composite im Dispermaten und seine Unterstützung bei Fragen zu den Themen Nanopartikel und Oberflächenhärte.

Meinen Kollegen **Jan Ahlers**, Dr. **Maciej Gwiazda**, Dr. **Michael Stasiak** und **Sebastian Steffen** danke ich für die kritische Durchsicht meiner Dissertation und für alle fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen.

Bei Herrn Dr. **Jürgen Schneider** und Frau **Eike Langkabel** möchte ich mich sehr herzlich dafür bedanken, dass sie mich an ihrem reichhaltigen Erfahrungsschatz im Bereich der Duromere haben teilhaben lassen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. **Olaf Kahle** und Herrn **Christoph Uhlig** für ihre Hilfsbereitschaft bei physikalischen Fragen.

Bei Herrn **Dirk Dietrich** von der Innomat GmbH möchte ich mich für die Durchführung der Volumendilatometrie und die gute Zusammenarbeit im Labor bedanken. **Alexander Einkenel** von der Innomat GmbH sowie **Mario Kaiser** und **Björn Schöbe** danke ich für das Fräsen der Prüfkörper und die OCT-Messungen. Ebenfalls danken möchte ich Herrn **Thomas Mühlenberg** für die Durchführung der Brandversuche am Cone-Kalorimeter.

Bei Herrn **Torsten Lerz** möchte ich mich für die Unterstützung bei der Literaturrecherche und –beschaffung bedanken. Frau **Ilona Kohn** und Frau **Renate Wegner** danke ich für ihre organisatorischen Arbeiten im Rahmen des Projekts.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Danksagung

Herrn Dr. **Michael Blumenstein** von der Firma Hobum Oleochemicals in Hamburg möchte ich für die Hilfe bei Fragen zu epoxidiertem und acryliertem Leinöl danken.

Bei der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. bedanke ich mich sehr für die finanzielle Unterstützung des Projekts (FKZ: 22023505). Den Partnerfirmen Beta Gamma Service, InnoMat und Schill+Seilacher danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Mitarbeit. Den Firmen Cognis, Croda, Cytec, Deuteron, Dracosa, Hobum Oleochemicals, Kraemer, Momentive und Sartomer danke ich für die zur Verfügung gestellten Materialien.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen Freunden und Geschwistern, mit deren Hilfe ich immer wieder neue Kraft für meine Arbeit schöpfen konnte. Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern **Wilma** und **Reinhold Rettig** für ihre große Unterstützung bei meiner Ausbildung und dafür, dass sie immer für mich da waren.

Lebenslauf

Lebenslauf

Name: Marco Reinhold Rettig

Geburtsdatum und -ort: 27.11.1981 in Baden-Baden

Anschrift: Seydlitzstr. 24, 12249 Berlin

Familienstand: ledig

Schule: 1988-1992 Grundschule Eisental
1992-2001 Gymnasium Heimschule Lender, Sasbach

Hochschule: WS 2001/02 – WS 2006/07
Studium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität,
Freiburg im Breisgau
Schwerpunktfach: Makromolekulare Chemie
Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt
zum Thema „Synthese von modifizierten hyperverzweigten
Polysiloxanen als molekulare Nanofüllstoffe und
Hybridreaktivreaktivharze für Dental-Composite“
27.03.2007 Chemie-Diplom

Beruf: seit 15.8.2007 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
bei der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus,
Lehrstuhl für Polymermaterialien

Posterveröffentlichungen:

Rettig, M.; Zollfrank, H.; Bauer, M., Elektronenstrahlhärtung von nativ basierten Epoxiden und Acrylaten. 6. *Dresdner Symposium für Elektronenstrahltechnologie*, Dresden, 26./27.11.2008.

Rettig, M.; Zollfrank, H.; Mühlenberg, T.; Bauer, M., Flammenschutz und Toughening von nativ basierten, elektronenstrahlhärtbaren Acrylatharzen. 7. *Internationales Symposium „Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen“*, Erfurt, 09./10.09.2009.

Rettig, M.; Zollfrank, H.; Mühlenberg, T.; Bauer, M., Flame-retardant and Toughened Electron Beam Curable Acrylate Resins Based on Renewable Resources. *Thermosets 2009*, Berlin, 30.09. – 02.10.2009.

Extended Abstract: *Micromaterials and Nanomaterials* **2009**, 11, 219-220.

Rettig, M. R.; Gläsel H.-J.; Zollfrank, H.; Bauer, M., Electron Beam Cured Resins and Composites Based on Acrylated Linseed Oil. *Macro2010*, Glasgow, 11.07. – 16.07.2010.

Projektbericht:

Rettig, M.; Zollfrank, H. *Flammfeste, elektronenstrahlhärtbare Reaktivharze auf Basis nachwachsender Rohstoffe für technische Anwendungen*; FKZ: 22023505; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.: Gülzow, 2010.

Abkürzungen

A	Bandenfläche
ALO	acryliertes Leinöl
ASO	acryliertes Sojaöl
ATH	„Aluminiumtrihydrat“, Aluminiumhydroxid
C	spezifische Wärmekapazität [J/kg·K]
CPTX	1-Chloro-4-propoxy-9 <i>H</i> -thioxanthen-9-on
CTBN	Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Rubber
D	Energiedosis [$\text{Gy} \triangleq \text{J/kg}$]
DGEBA	Bisphenol A-diglycidylether
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPOMA	DOPO-methacrylat
DPEPHA	Dipentaerythritpenta/hexaacrylat
ΔT_{max}	maximale Erwärmung [K]
ELO	epoxidiertes Leinöl
Eq	Äquivalent
EZ	Epoxyzahl: prozentualer Massenanteil des Epoxysauerstoffs an der Gesamtmolekülmasse
K_{1c}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
Gy	Gray
HDA	1,6-Hexandioldiacrylat
HM	Martenshärte [N/mm ²]
HRR	Wärmefreisetzungsrate (heat release rate)
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
Ma%	Masseprozent
MARHE	Maximale mittlere Wärmeemission (maximum average rate of heat emission)
MIEE	Methacrylsäure-(2-isocyanatoethylester)
MK	Mikrokorund
M_n	zahlenmittlere Molmasse
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Abkürzungen

ν	Streckschwingung
ν_{as}	asymmetrische Streckschwingung
n. b.	nicht bestimmbar
OCT	Optical Crack Tracing
PETA	Pentaerythrittetraacrylat
PNP	Phosphorhaltige Nanopartikel
PNP 14	Phosphorhaltige Nanopartikel mit 14 Ma% Phosphor
PNP 18	Phosphorhaltige Nanopartikel mit 18 Ma% Phosphor
PNP 25	Phosphorhaltige Nanopartikel mit 25 Ma% Phosphor
PNP 27	Phosphorhaltige Nanopartikel mit 27 Ma% Phosphor
ρ	Dichte [g/cm ³]
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TASFA	Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat
T_g	Glasübergangstemperatur
TPMA	Trimethylolpropantriacyrlat
TSR	Gesamtrauchfreisetzung (total smoke release)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Pflanzenöle als Rohstoff für Duromere	1
1.1.1	Pflanzenölepoxide	4
1.1.2	Pflanzenölacrylate	5
1.2	Elektronenstrahltechnologie	6
1.2.1	Elektronenstrahlhärtung von Epoxiden	8
1.2.2	Elektronenstrahlhärtung von Acrylaten	10
1.3	Toughening von Epoxid- und Acrylatharzen	10
1.4	Flammschutzmittel	12
1.5	Organofunktionelle Nanopartikel	13
1.6	Füllstoffe zur Verbesserung der Oberflächenhärte	14
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse	16
3.1	Elektronenstrahlhärtung von Harzen mit epoxidiertem Leinöl	16
3.1.1	Einleitung	16
3.1.2	Bestimmung eines geeigneten Initiators und der optimalen Bestrahlungsdosis	17
3.1.3	Dunkelreaktion von epoxidiertem Leinöl nach der Bestrahlung	28
3.1.4	Optimierung der Glasübergangstemperatur der Harze mit epoxidiertem Leinöl	29
3.1.5	Bruchzähigkeit der Harze mit epoxidiertem Leinöl	34
3.1.6	Wasseraufnahme der Harze mit epoxidiertem Leinöl	36
3.1.7	Volumenschrumpf der Harze mit epoxidiertem Leinöl	37

Inhaltsverzeichnis

3.2	Elektronenstrahlhärtung von Harzen und Compositen mit acryliertem Lein- und Sojaöl	39
3.2.1	Einleitung	39
3.2.2	Bestimmung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis	40
3.2.3	Optimierung der Glasübergangstemperatur der Harze mit acryliertem Soja- oder Leinöl	42
3.2.4	Toughening der Harze mit acryliertem Leinöl	52
3.2.5	Flammfestmodifizierung der Harze mit acryliertem Leinöl	70
3.2.6	Verbesserung der Oberflächenhärte von Harzen mit acryliertem Leinöl	76
3.2.7	Sonstige Eigenschaften der Harze mit acryliertem Leinöl	78
4	Zusammenfassende Diskussion	81
4.1	Elektronenstrahlhärtung von Harzen mit epoxidiertem Leinöl	81
4.2	Elektronenstrahlhärtung von Harzen und Compositen mit acryliertem Lein- und Sojaöl	88
5	Ausblick	98
6	Experimenteller Teil	99
6.1	Materialien	99
6.2	Elektronenstrahlhärtung von Filmen	100
6.3	Elektronenstrahlhärtung von Bulkproben	104
6.4	Thermische Härtung von Harzen mit acryliertem Leinöl	108
6.5	Methacrylatmodifizierung von Additiven mit Hydroxylgruppen	108
6.5.1	Polycarbonate	108
6.5.2	Oleochemische Dimerdiole und Polyesterdiole	109

Inhaltsverzeichnis

6.6	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	109
6.7	Infrarotspektroskopie	110
6.8	Raman-Spektroskopie	111
6.9	Optical Crack Tracing (OCT)	112
6.10	Cone-Kalorimetrie	112
6.11	Volumendilatometrie	113
6.12	Viskosimetrie	114
6.13	Mikrohärtemessung	115
6.14	Wasseraufnahme	115
7	Literatur	116

1 Einleitung

1.1 Pflanzenöle als Rohstoff für Duromere

Pflanzenöle als Rohstoff für Polymere gewinnen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung.¹⁻⁵ In Zeiten schwindender Ölreserven und zunehmender Wichtigkeit ausgewogener CO₂-Bilanzen bei Werkstoffen sind sie eine interessante Alternative zu den etablierten petrochemischen Rohstoffen, um die Nachhaltigkeit von Kunststoffen zu verbessern. Viele Pflanzenöle lassen sich außerdem aus einheimischen Pflanzen gewinnen und sind im Fall von Speiseölen toxikologisch unbedenklich. Um die Erforschung der stofflichen Nutzung von Pflanzenölen zu unterstützen, fördert die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. etliche Projekte in diesem Bereich.⁶

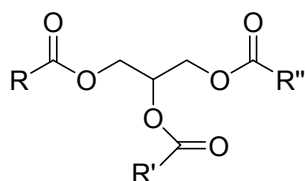


Abb. 1.1: Struktur eines Triglycerids.

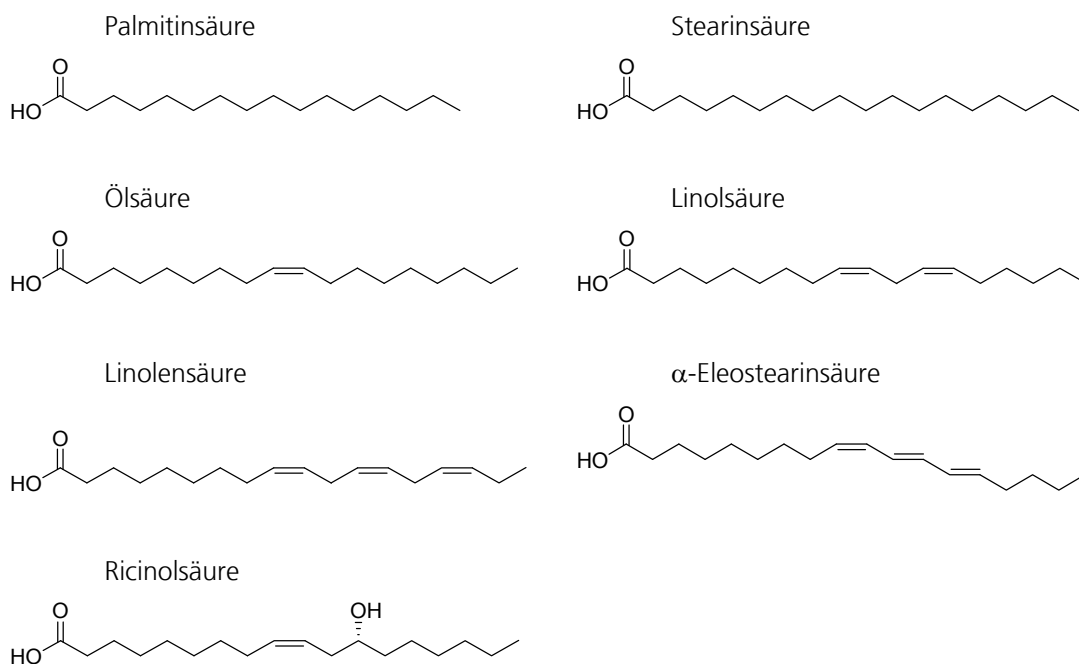


Abb. 1.2: Strukturen verschiedener Fettsäuren.

Einleitung

Pflanzenöle sind Triglyceride: Ester aus Glycerin und Fettsäuren (Abb. 1.1+1.2). Die Zusammensetzung der Fettsäuren ist hauptsächlich abhängig von der Pflanzenart, aber auch von der Züchtung und den Anbaubedingungen (Tab. 1.1).² Jährlich wechselnde Witterungsbedingungen führen zu natürlichen Schwankungen bei den Anteilen.

Tab. 1.1: Zusammensetzung verschiedener Pflanzenöle (Anteile in Ma%).

Fettsäure	Rapsöl²	Maisöl²	Baumwoll- samenöl²	Olivenöl²	Sojaöl²
Palmitinsäure	4,1	10,9	21,6	13,7	11,0
Stearinsäure	1,8	2,0	2,6	2,5	4,0
Ölsäure	60,9	25,4	18,6	71,1	23,4
Linolsäure	21,0	59,6	54,4	10,0	53,3
Linolensäure	8,8	1,2	0,7	0,6	7,8
durchschn. Doppelbin- dungen pro Triglycerid	3,9	4,5	3,9	2,8	4,5

Fettsäure	Leinöl²	„Hiw“ Leinöl⁷	Tungöl⁸	Rizinusöl⁹	Drachen- kopföl¹⁰
Palmitinsäure	5,5	3-6	4	0,8-1,1	4-7
Stearinsäure	3,5	2-6	2	0,7-1,0	2-4
Ölsäure	19,1	9-14	4	2,2-3,3	10-15
Linolsäure	15,3	9-12	8	4,1-4,7	9-14
Linolensäure	56,6	70-75	0	0,5-0,7	65-73
α-Eleostearinsäure	0	0	82	0	0
Ricinolsäure	0	0	0	87,7-90,4	0
durchschn. Doppelbin- dungen pro Triglycerid	6,6	7,5	8,0	3,1	7,3

Einleitung

Die Pflanzenöle sind in Abhängigkeit vom Anteil ungesättigter Fettsäuren in drei Gruppen unterteilt. Trocknende Öle (z. B. Leinöl) sind hoch ungesättigt und vernetzen in Anwesenheit von Luftsauerstoff (Abb. 1.3).¹¹ Halbtrocknende (z. B. Sonnenblumenöl) und nichttrocknende Öle (z. B. Palmöl) mit höheren Sättigungsgraden härten hingegen nur teilweise bzw. gar nicht aus.

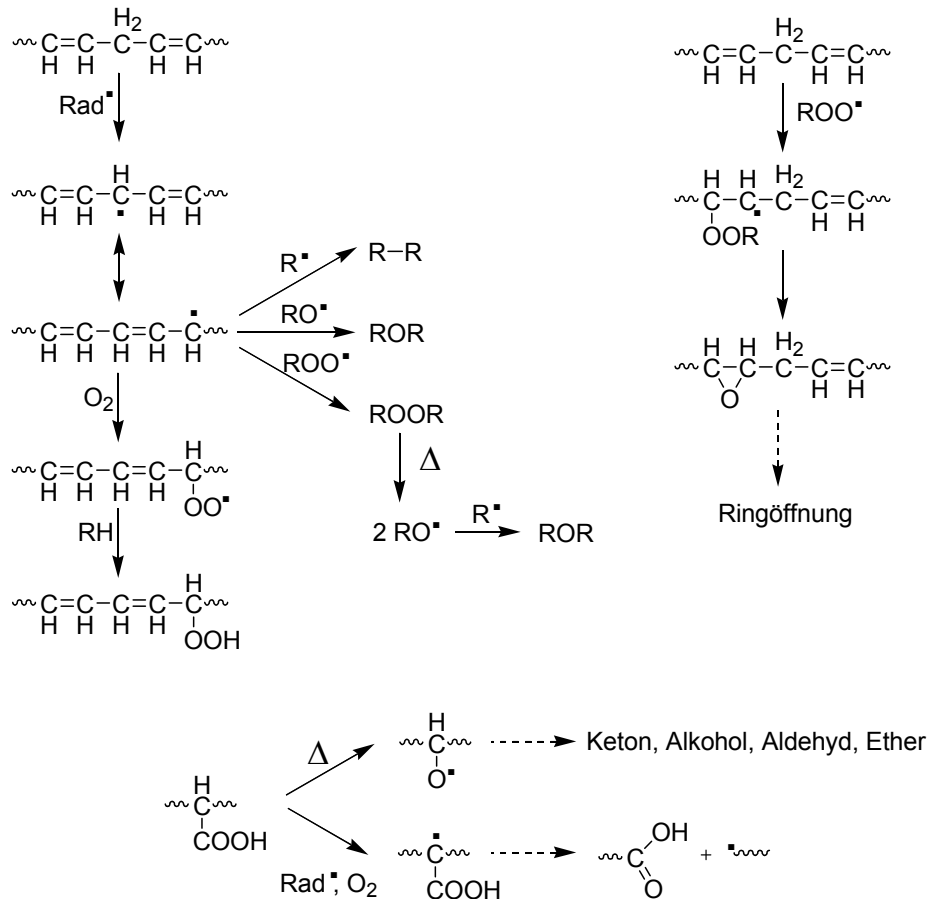


Abb. 1.3: Mechanismen der autoxidativen Vernetzung von trocknenden Ölen.¹¹

Trocknende Öle bilden unter Luftatmosphäre feste Lacke und Filme, so dass sie breite Anwendung als Binder für Farben und Holzschutzanstriche finden. Um die mehrere Stunden dauernde Reaktion zu beschleunigen, werden technischen Produkten üblicherweise Sikkative, wie z. B. Cobaltsalze, zugesetzt, welche die Trocknungszeit verkürzen (*siccus* lat., trocken). Diese wirken als Katalysatoren, indem sie Aktivierungsenergie des Hydroperoxidzerfalls senken und führen so zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.¹² Die kationische Polymerisation verschiedener hoch ungesättigter Öle wurde intensiv von *Larock et al.* erforscht.^{13, 14} Radikalische Polymerisationen sind hingegen nur mit Ölen beschrieben, die konjugierte

Doppelbindungen besitzen, da diese reaktiver sind als die isolierten Doppelbindungen der anderen Fettsäuren.^{15, 16}

Rizinusöl findet dank der hydroxylgruppenhaltigen Ricinolsäure Anwendung als Polyol in Polyurethanen.¹⁷

In der Industrie finden Pflanzenöle als Rohstoffe für Duomere vielfältigen Einsatz. Dies umfasst die Herstellung von Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken, Schäumen sowie Profilen, Bodenbelägen und vielen weiteren Produkten.^{18, 19}

Als „Biokunststoffe“ gelten in Europa Materialien, die gemäß anerkannter Normen (z. B. EN 13432) bioabbaubar bzw. kompostierbar sind. Für hochvernetzte Werkstoffe auf Basis von Pflanzenölen ist diese Definition nicht anwendbar und es sollen deshalb neue Definitionen entwickelt werden, die den Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Material berücksichtigen. Der Anteil des biobasierten Kohlenstoffs wird hierbei nach der ¹⁴C-Methode (ASTM D6866) ermittelt. Bereits angewendet wird diese Definition in Japan (zurzeit mind. 25%, wird weiter gesteigert in den nächsten Jahren) und den USA (je nach Produktgruppe mind. 4% - 92%).²⁰

1.1.1 Pflanzenölepoxide

Um die Einsatzmöglichkeiten von Pflanzenölen als Rohstoff zu erweitern wurde eine Vielzahl von Reaktionen an der Estergruppe und der Fettsäurekette selbst untersucht.³ Zu den bedeutendsten Funktionalisierungen gehört die Epoxidierung von ungesättigten Fettsäuren. Das In-situ-Perameisensäureverfahren ist hierbei industriell bevorzugt (Abb. 1.4).²¹

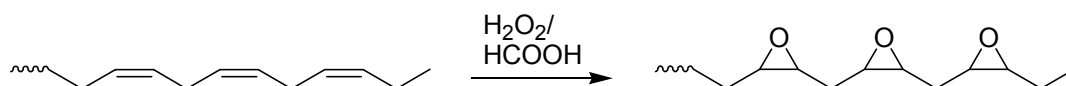


Abb. 1.4: Epoxidierung eines Linolensäurerests durch das In-situ-Perameisensäureverfahren.

Um eine Nutzung im industriellen Maßstab zu ermöglichen, muss neben einem hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren eine gute Verfügbarkeit des Rohstoffs gewährleistet sein. Sojabohnen sind mit einer weltweiten Gesamtproduktion von 220,9 Mio t im Jahr 2009 die mit Abstand wichtigste Ölsaart.²² Aus diesem Grund hat epoxidiertes Sojaöl

zusammen mit dem höher funktionalisierbaren epoxidierten Leinöl (ELO) den bedeutendsten Anteil in großtechnischen Anwendungen.

Die Härtung der Pflanzenölepoxide kann thermisch mit Carbonsäureanhydriden oder Aminen als Härter durchgeführt werden.²³⁻²⁵ Hierbei handelt es sich um eine Stufenwachstumsreaktion. Die kationische ringöffnende Polymerisation ist eine Kettenwachstumsreaktion und kann mit einem thermischen oder strahlenhärtenden Initiator gestartet werden.²⁶⁻³¹ Der Vorteil der kationischen Polymerisation besteht darin, dass die Harze als Einkomponentenformulierungen bereitgestellt werden können, wohingegen Anhydride und Amine bis zur Aushärtung getrennt vom Epoxid aufbewahrt werden müssen.

1.1.2 Pflanzenölacrylate

Die Epoxidgruppen von epoxidierten Pflanzenölen lassen sich durch nucleophile Ringöffnung zu vielen verschiedenen Polyolen, Ethern, Estern und weiteren funktionellen Gruppen modifizieren.^{1, 2} So ist es durch Reaktion mit Acrylsäure möglich, acrylierte Pflanzenöle herzustellen (Abb. 1.5).³² Die Addition erfolgt hierbei nicht regioselektiv.

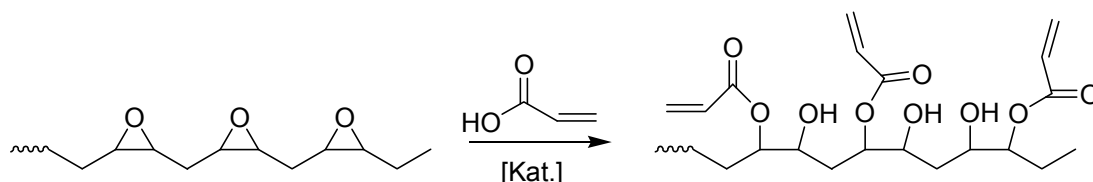


Abb. 1.5: Acylierung eines epoxidierten Linolensäurerests.

Eine Vielzahl kommerziell verfügbarer Acrylatharze auf Basis von Pflanzenölen für die Strahlenhärtung wurde von *Klagge et al.* auf der Radtech Europe 2003 vorgestellt.³³ Diese lassen sich durch radikalische Polymerisation zu hochvernetzten Werkstoffen verarbeiten. Haupteinsatzgebiete sind hierbei Lacke und Bindemittel.

Wool et al. beschreiben eine weitere Steigerung des Vernetzungsgrades durch Umsetzung der Hydroxylgruppen mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Härtung.³⁴

1.2 Elektronenstrahltechnologie

Elektronenstrahlen sind ein Strom hochenergetischer Elektronen. Sie werden erzeugt, indem an eine Glühkathode, die sich im Hochvakuum befindet, eine hohe Spannung angelegt wird (Abb. 1.6).

Die Beschleunigungsspannung U bestimmt die Energie der austretenden Elektronen ($E = e \cdot U$). Je höher diese ist, desto größer ist auch, in Abhängigkeit von der Dichte des Materials, die Eindringtiefe der Elektronen in das Material. Bei herkömmlichen Thermoplast- und Duroplastmaterialien liegt die Eindringtiefe mit 100 kV Beschleunigungsspannung bei etwa 100 μm bzw. mit 10 MV bei etwa 4 cm.³⁵

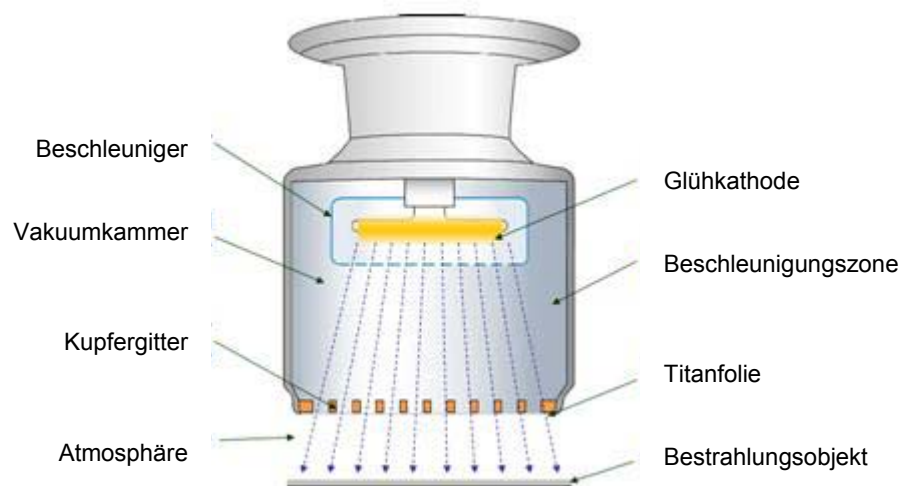


Abb. 1.6: Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlers.³⁶

Treffen hochenergetische Elektronen auf Materie, so wechselwirken sie mit den Elektronen der Atome. Dies führt zu Ionisierung, Brechen kovalenter chemischer Bindungen und somit Radikalbildung, Erzeugung von Bremsstrahlung, Anregung der Elektronen des Zielmaterials in höhere Energiezustände und bei der Relaxation freiwerdende Strahlung sowie letztendlich thermischer Erwärmung. Besonders die freiwerdende Röntgenstrahlung muss durch entsprechende Maßnahmen von der Umwelt abgeschirmt werden. Elektronenstrahlanlagen mit geringer Beschleunigungsspannung (bis etwa 500 kV) werden als „Vollschutzgeräte“ gebaut, die eine Vollverkleidung aus Bleiblech besitzen, so dass keine ionisierende Strahlung entweichen kann. Anlagen mit höheren Beschleunigungsspannungen werden in

Einleitung

eigenen Räumen betrieben, die durch dicke Stahlbetonwände abgeschirmt sind. Bei einer Bestrahlung unter Luftatmosphäre entsteht aus dem vorhandenen Sauerstoff Ozon. Dieses muss, um eine Korrosion der Anlage zu vermeiden, über ein Lüftungssystem abgeführt werden.

Angewendet wird die Elektronenbestrahlung im industriellen Maßstab zur Sterilisation medizinischer Produkte und Saatgut, Vernetzung von Thermoplasten (z. B. Rohre und Kabelisolationen) sowie zur Aushärtung von Beschichtungen, Lacken und Druckfarben. Die applizierte Bestrahlungsdosis wird in der SI-Einheit Gray (Gy) angegeben. Ein Gy entspricht ein Joule absorbierte Strahlungsenergie pro kg des bestrahlten Materials. Für die Härtung von Harzen werden in der Regel Dosen zwischen 50 und 200 kGy verwendet. Höhere Dosen führen zu verstärktem Kettenabbau im bestrahlten Material, da bei der Bestrahlung auch die stabileren C-C-Bindungen gebrochen werden können.

$$\Delta T_{\max} [\text{K}] = \frac{D [\text{J/kg}]}{C [\text{J/kg}\cdot\text{K}]} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Durch die Elektronenbestrahlung und die frei werdende Polymerisationsenergie wird die Probe in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis, ihrer Geometrie, ihrer Dichte und ihrer Wärmekapazität erwärmt. Die maximal mögliche Erwärmung durch die Bestrahlung ergibt sich aus der Strahlungsdosis D und der Wärmekapazität C (Gl. 1.1). Die Verarbeitungstemperaturen sind aber speziell bei Filmanwendungen wesentlich niedriger als bei der thermischen Härtung, wodurch weniger thermische Spannungen durch Abkühlprozesse im Material entstehen.³⁷ Außerdem hängt bei der thermischen Verarbeitung, die Glasübergangstemperatur des gehärteten Duromers stark von der Verarbeitungstemperatur ab, wohingegen bei der Elektronenstrahlhärtung Glasübergangstemperaturen weit über der Verarbeitungstemperatur erreicht werden können.³⁸

Ein weiterer entscheidender Vorteil der Elektronenstrahlhärtung gegenüber der thermischen Härtung besteht darin, dass der Härtungsprozess wesentlich energieeffizienter und schneller abläuft, wodurch ein geringerer Energiebedarf besteht und höhere Taktfrequenzen möglich sind.³⁹ Das Produkt ist direkt ohne lange Härtungszeiten weiterverarbeitbar. Zudem werden keine Lösungsmittel bei der

Elektronenstrahlhärtung benötigt und durch die niedrigere thermische Belastung ist die Emission von leichtflüchtigen Bestandteilen wesentlich geringer. Die eingebrachte Strahlungsdosis ist sehr genau reproduzierbar und unabhängig von äußeren Bedingungen. Im Gegensatz zur UV-Härtung wird die Eindringtiefe der Strahlung nicht von der Opazität der Probe beeinträchtigt und es sind auch keine Photosensitizer notwendig, um den Anteil der absorbierten Strahlung zu erhöhen.

1.2.1 Elektronenstrahlhärtung von Epoxiden

Die Elektronenstrahlhärtung von Epoxiden erfolgt durch kationische ringöffnende Polymerisation (Abb. 1.9), was bei polyfunktionellen Epoxiden zur Bildung von Polyethernetzwerken führt. Aufgrund der Spannung der Epoxidringe läuft die Reaktion exotherm ab. *Crivello et al.* haben ausführliche Forschungen zu Initiatoren für die kationische UV- und Elektronenstrahlhärtung durchgeführt.⁴⁰⁻⁴³ Hierbei haben sich vor allem Triarylsulfonium- und Biarylodoniumsalze als geeignete Initiatoren erwiesen (Abb. 1.7). Bei der Bestrahlung wird aus diesen eine starke Säure freigesetzt, die durch Protonenabgabe die kationische Polymerisation startet (Abb. 1.8). Die Zerfallsmechanismen der Initiatoren wurden detailliert von *Hacker et al.* und *Pappas et al.* untersucht.^{44, 45} Die Acidität der gebildeten Säure und somit die Geschwindigkeit der Initiierung der Polymerisation hängt vom verwendeten Anion ab und nimmt in der Reihenfolge $\text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^- < \text{SbF}_6^-$ zu.

Sämtliche Reaktionsschritte nach der Bildung der Säure sind nicht mehr abhängig von Strahlungseinwirkung. Aus diesem Grund beobachtet man selbst nach Beendigung der Bestrahlung noch eine Erhöhung des Umsatzes der Polymerisation.⁴⁶ Diese sogenannte „Dunkelreaktion“ dauert an, bis das reaktive Zentrum auf eine terminierende nucleophile Gruppe, z.B. Wasser oder hydroxylhaltige Verbindungen, trifft. Aufgrund dieser Terminierungsreaktionen ist es sehr wichtig, dass das Harz möglichst wenig Feuchtigkeit enthält, um ein ausreichendes Kettenwachstum für eine gute Vernetzung zu gewährleisten.^{47, 48} Absolut wasserfreie Reaktionsbedingungen bzw. eine vorherige Trocknung des Harzes ist allerdings nicht notwendig.

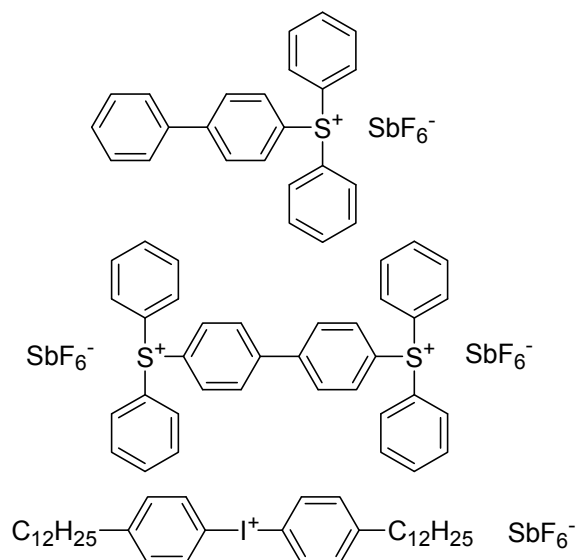


Abb. 1.7: Triarylsulfonium- und Biaryliodoniumhexafluorantimonate als Beispiele für UV- und elektronenstrahlaktive Initiatoren für die kationische Polymerisation.

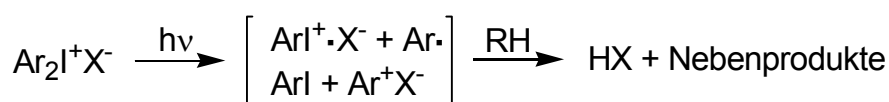


Abb. 1.8: Bildung der starken Säure durch Bestrahlung eines Biaryliodoniumsalzes.⁴²

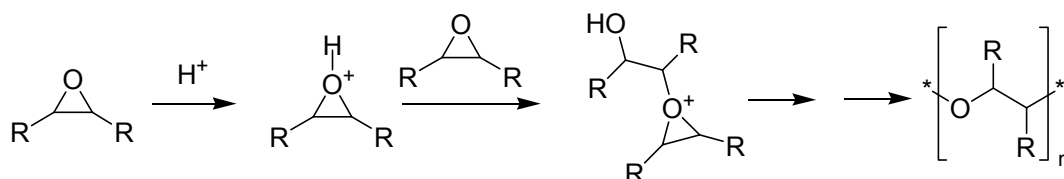


Abb. 1.9: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden.

Sobald bei der Vernetzungsreaktion die Glasübergangstemperatur des Materials die Prozesstemperatur überschreitet, nimmt die Beweglichkeit der noch vorhandenen reaktiven Gruppen stark ab. Wenn diese dadurch auf keinen Reaktionspartner mehr treffen bilden sich sogenannte „trapped species“. Durch Erwärmen und der damit verbundenen erhöhten Beweglichkeit erfolgt eine Nachhärtung und somit eine höhere Vernetzung des Materials.^{49, 50} Es liegen allerdings auch Untersuchungen vor, die zum Ergebnis kommen, dass sich eine thermische Nachbehandlung negativ auf die Glasübergangstemperatur auswirken kann.⁵¹

Um gute Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Polymerisation zu erzielen ist eine ausreichende Menge an Initiator erforderlich. Zu hohe Konzentrationen wirken sich jedoch negativ auf die thermomechanischen Eigenschaften des Materials aus, da zurückbleibende Zersetzungsprodukte des Initiators als Weichmacher fungieren.⁵²

1.2.2 Elektronenstrahlhärtung von Acrylaten

Für die thermische und UV-initiierte radikalische Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten wird ein Radikalinitiator benötigt, z.B. organische Peroxide. Bei der Elektronenstrahlhärtung ist hingegen die Energie der Strahlung hoch genug um die π -Bindung der (Meth-)Acrylat C-C-Doppelbindung zu brechen.³⁷ Die dadurch entstehenden Radikale initiieren die Polymerisation (Abb. 1.10). Durch den Verzicht auf Initiatoren sinken die Kosten bei gleichzeitig deutlich erhöhter Lagerstabilität.

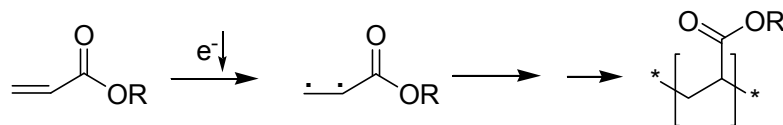


Abb. 1.10: Elektronenstrahlinitiierte radikalische Polymerisation von Acrylaten.

Die Polymerisation der Acrylate verläuft deutlich schneller als die der Epoxide, so dass der Großteil der funktionellen Gruppen direkt nach der Bestrahlung umgesetzt ist.⁵³ Da radikalische Polymerisationen durch Sauerstoff inhibiert werden, ist es insbesondere bei Film- und Lackanwendungen wichtig, dass eine inerte Atmosphäre vorliegt. Dies wird durch Spülen des Reaktionsraums mit Stickstoff oder Argon erreicht.

Untersuchungen von *Coqueret et al.* haben ergeben, dass der Umsatz von Acrylatharzen bei der Elektronenstrahlhärtung nicht davon abhängt, ob die Strahlendosis auf einmal oder in mehreren Schritten appliziert wird.⁵⁴

1.3 Toughening von Epoxid- und Acrylatharzen

Hochvernetzte Epoxid- und Acrylatharze sind in der Regel sehr spröde. Dies beeinträchtigt ihren Einsatz in diversen high performance Anwendungen, wie z. B. in der Luftfahrt.⁵⁵ Bei einer kritischen mechanischen Belastung entstehen viele kleine Mikrorisse im Material, die schließlich zum Spröbruch führen. Aus diesem Grund werden mehrphasige Systeme verwendet, welche die Energie der Rissspitzen dissipieren. Die gewünschte Morphologie kann hierbei durch Phasenseparation oder durch vorgeformte Strukturen erhalten werden.

Einleitung

Bei der Phasenseparation kommen als zweite Phase neben dem spröden Duomer Thermoplasten und Elastomere zum Einsatz. Dies ermöglicht eine Verbesserung der Bruchzähigkeit und erhält weitestgehend die hohe Glasübergangstemperatur des Duomermaterials. Reaktionsinduzierte Phasenseparation ist bei der Elektronenstrahlhärtung von Acrylaten laut *Glauser et al.* allerdings nicht möglich, da die Reaktion zu schnell ist und entscheidende Diffusionsvorgänge nicht stattfinden können.⁵⁵

Hochmolekulare Polyethersulfone und Polyetherimide sowie carboxylterminierte Butadien-Acrylonitril Kautschuke (CTBN) wurden erfolgreich als Toughener für Acrylat- und Epoxidharze eingesetzt.⁵⁶⁻⁵⁹ Allerdings ist die Verarbeitung dieser Additive problematisch, da die Thermoplaste nur begrenzt mit Epoxid- und Acrylatharzen kompatibel sind. Für den Fall, dass sie mischbar sind, führen sie ebenso wie die CTBN-Kautschuke zu einer massiven Zunahme der Viskosität des Harzgemischs.

Beispiele für vorgeformte mehrphasige Strukturen sind als Füllstoff verwendete Partikel kristalliner Polymere, z. B. Nylon-6,⁶⁰ oder Core-Shell-Nanopartikel mit einer harten Acrylatschale und einem weichen Silikonkautschukkern.⁶¹ Die Nanopartikel werden in der Matrix dispergiert und der Kern beeinflusst dank der Fixierung innerhalb der Schale nicht die Glasübergangstemperatur des Duomers, verbessert aber trotzdem die Bruchzähigkeit des Materials.

Eine weitere Möglichkeit die Bruchzähigkeit von hochvernetzten Duomeren zu steigern ist der Einsatz von anorganischen Füllstoffpartikeln. Diese behindern aufgrund ihrer Härte die Rissausbreitung (crack pinning). *Pritchard et al.* haben nachgewiesen, dass die Bruchzähigkeit von Epoxidharzen mit steigendem Aluminiumhydroxid-Gehalt bis zu einer Volumenfraktion von 0,5 kontinuierlich verbessert wird.⁶² Eine gute Deagglomeration und homogene Verteilung anorganischer Partikel in der Matrix hat entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials.⁶³

1.4 Flammschutzmittel

Werkstoffe, die in geschlossenen Räumen oder in Transportmitteln eingesetzt werden, müssen im Brandfall schwer entzündlich sein, um eine Ausbreitung zu verhindern bzw. zu verzögern. Damit eine Evakuierung des betroffenen Bereichs nicht behindert wird und die Gefahr einer Rauchvergiftung minimiert wird, ist es außerdem wichtig, dass beim Verbrennen des Materials möglichst wenig Rauch und toxische Gase freigesetzt werden.

Halogenhaltige Flammschutzmittel sind sehr wirksam, da sie effektiv beim Brand entstehende Radikale abfangen. Sie haben allerdings den gravierenden Nachteil, dass die beim Brand freiwerdenden Gase korrosiv und stark toxisch sind.⁶⁴ Aus diesem Grund bestehen seit dem Jahr 2000 immer mehr Hersteller elektronischer Leiterplatten auf den Verzicht halogenhaltiger Flammschutzmittel.⁶⁵

Eine Alternative zu halogenhaltigen Verbindungen sind phosphorhaltige Flammschutzmittel. Diese sind im Brandfall gasphasenaktiv und reagieren bei den vorliegenden Temperaturen besonders gut mit hydroxylhaltigen Gruppen.⁶⁶

Sehr intensiv wurde 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) untersucht (Abb. 1.11).⁶⁷ Der Vorteil dieser Verbindung besteht unter anderem darin, dass sie unkompliziert mit Epoxiden umgesetzt werden kann.^{68, 69} Hierdurch wird zwar die Funktionalität der Epoxide gesenkt, aber im Gegenzug ist das Flammschutzmittel kovalent in die Polymerstruktur eingebunden. Die dadurch verursachte Absenkung der Glasübergangstemperatur lässt sich umgehen, indem eine phosphorhaltige Brückengruppe zwischen den Epoxygruppen verwendet wird.⁷⁰⁻⁷²

Außerdem wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen und Entwicklungen funktionalisierter DOPO-Derivate durchgeführt.^{73, 74} Diese beinhalten auch die Herstellung von DOPO-methacrylat (DOPOMA) (Abb. 1.12), was einen Einbau in das Polymerrückgrat von Acrylat- und Methacrylatharzen ermöglicht. *Galià et al.* berichten von DOPO-modifizierten Epoxiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe.^{75, 76}

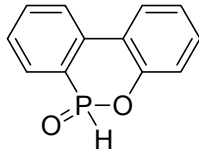


Abb. 1.11: Struktur von DOPO.⁶⁷

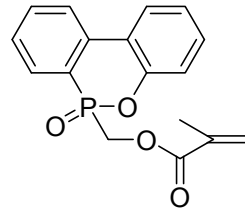


Abb. 1.12: Struktur von DOPOMA.⁷³

Neben den Flammschutzmitteln, die als Radikalfänger wirken, haben anorganische Füllstoffe wie Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$, ATH) und Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) eine große Verbreitung.⁷⁷ Beim Brand wird endotherm Wasser abgespalten, das durch Verdampfen dem System weitere Energie entzieht. Dabei entsteht das Metalloxid, welches zusätzlich eine Barrierschicht an der Oberfläche ausbildet. Dies behindert die Sauerstoffzufuhr und die Bildung brennbarer Gase. Allerdings sind hohe Füllstoffgrade notwendig, um die gewünschte Flammschutzwirkung zu erreichen. Dies kann sich wiederum negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs auswirken. Zudem konnten *Xiao et al.* nachweisen, dass sich beim Abbau Aluminiumspezies bilden, die katalytisch für die Verbrennung wirken.⁷⁸ Ein großer wirtschaftlicher Vorteil der Füllstoffe besteht darin, dass sie sehr kostengünstig sind.

1.5 Organofunktionelle Nanopartikel

Nanopartikel sind vielseitige Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Compositen. Um die Kompatibilität von anorganischen Nanopartikeln mit Matrixharzen zu verbessern, werden die Partikel an ihrer Oberfläche organisch modifiziert. Bei Silicananopartikeln werden hierzu die Silanolgruppen mit Alkoxysilanen umgesetzt.^{53, 79} Kürzlich haben *Gläsel et al.* von der Herstellung organisch modifizierter Aluminiumhydroxidpartikel aus Aluminiumisopropanolat und Maleinsäure bzw. Stearinsäure berichtet.^{80, 81} Diese wurden in Acrylatcompositen zur Verbesserung des E-Moduls, der Glasübergangstemperatur und der Oberflächenhärte des Materials verwendet.

1.6 Füllstoffe zur Verbesserung der Oberflächenhärte

Ein Werkstoff benötigt eine möglichst hohe Oberflächenhärte, damit dieser den mechanischen Belastungen, denen er täglich ausgesetzt ist, widerstehen kann. Unmodifizierte Kunststoffe haben aber in der Regel eine geringe Oberflächenhärte. Der Einsatz von Mikrokorund als Füllstoff erlaubt aufgrund seiner hohen Härte (Mohshärte: 9) eine starke Verbesserung dieser Eigenschaft bei Compositen sowie eine Erhöhung der Steifigkeit und Abriebfestigkeit.⁷⁷

Neben harten anorganischen Partikeln führt auch der Einsatz der bereits erwähnten organofunktionellen Aluminiumnanopartikel zu einer Steigerung der Oberflächenhärte.⁸¹

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von neuartigen, flammfesten, elektronenstrahlhärtbaren Reaktivharzsystemen auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Der Fokus sollte hierbei auf Epoxiden und Acrylaten des in Deutschland einheimischen Leinöls liegen. Um eine gute Nachhaltigkeit zu gewährleisten, sollte der Gehalt von Monomeren auf Pflanzenölbasis an der Harzformulierung möglichst hoch sein.

Die Harzsysteme sollten geeignet sein für verschiedenartige Anwendungen, z. B. als Maschinengehäuse, Arbeitsplatten im Haushaltsbereich, für die Inneneinrichtung von Schienenfahrzeugen oder als Schutzbeschichtung. Hierfür müssen sie mehrere Anforderungen erfüllen. Sie müssen temperaturstabil sein und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 100 °C aufweisen, damit kein Verlust der mechanischen Festigkeit beim Kontakt mit heißem Wasser oder Heizungsluft auftritt. Das Material muss eine gute Bruchzähigkeit aufweisen, damit es ausreichend mechanisch belastbar ist. Zudem sollte es eine hohe Oberflächenhärte haben, um auch lokalen mechanischen Belastungen widerstehen zu können. Insbesondere die Inneneinrichtung von Schienenfahrzeugen unterliegt sehr strengen Normen hinsichtlich des Brandschutzes. Aus diesem Grund sollte ein starkes Augenmerk auf die Optimierung der Flammfestigkeit des Materials gelegt werden.

Um dieses Eigenschaftsprofil zu erreichen, sollten die Bedingungen bei der Elektronenstrahlhärtung der Harze optimiert werden. Außerdem sollten diverse Comonomere, Additive und Füllstoffe untersucht werden, um die Eigenschaften der Reinharze in den oben genannten Bereichen zu verbessern.

3 Ergebnisse

3.1 Elektronenstrahlhärtung von Harzen mit epoxidiertem Leinöl

3.1.1 Einleitung

Epoxidiertes Leinöl (ELO) ist eine transparente blassgelbe Flüssigkeit. Das verwendete Produkt „Dracowol EP/10-1“ weist eine Epoxidzahl (Masse des enthaltenen Epoxidsauerstoffs in g pro 100 g Harz) zwischen 10,2 und 10,8 auf. Es liegen somit im Schnitt ca. 6,4 Epoxidgruppen pro Triglycerid vor (Abb. 3.1.1).

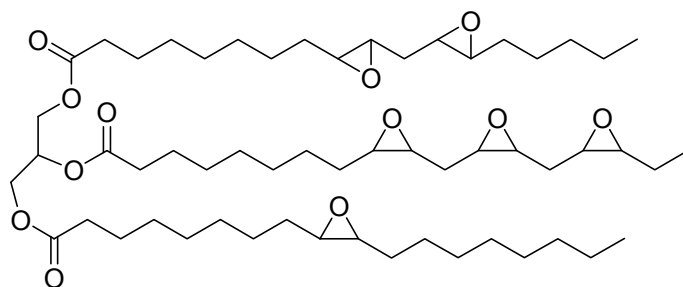


Abb. 3.1.1: Epoxidiertes Leinöl (ELO) mit je einem epoxidierten Linol-, Linolen- und Ölsäurerest.

Bei der elektronenstrahlinduzierten kationischen Polymerisation von ELO wird ein dichtes Polyethernetzwerk aufgebaut. Bedingt durch die Struktur des Monomers enthält das Netzwerk auch etliche frei bewegliche Alkylreste und weitmaschige Segmente. Dies bewirkt im Vergleich zu ähnlich hoch vernetzten Werkstoffen eine Absenkung der Glasübergangstemperatur. Für viele Anwendungen ist es von Bedeutung, dass der Werkstoff seine Festigkeit auch bei höheren Temperaturen nicht verliert. Um die Festigkeit bei Kontakt mit heißem Wasser zu gewährleisten, wird deshalb eine Glasübergangstemperatur von über 100 °C angestrebt.

Die Elektronenstrahlhärtung von Filmen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 180 kV durchgeführt. Dies sicherte eine vollständige Durchstrahlung von Harzfilmen mit einer Dicke von 100 µm.

Die Probe wurde mit Hilfe eines Transportschlittens durch den Strahlenvorhang gefahren. Über die Schlittengeschwindigkeit und den eingestellten Strahlstrom ließ sich die applizierte Dosis variieren. Die Dosisinkremente der bestrahlten Proben lagen bei 20 kGy oder 50 kGy pro Durchlauf. Um die Entstehung von Ozon zu minimieren, wurde die Sauerstoffkonzentration durch Spülen mit Stickstoff bei unter 0,5% gehalten. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation hat der Sauerstoffgehalt jedoch keinen Einfluss auf die kationische Polymerisation des ELO.

Die Härtung von Bulkproben fand mit einer Beschleunigungsspannung von 10 MV und unter Luftatmosphäre statt. Das Dosisinkrement betrug 33 kGy pro Durchlauf. Aufgrund der wesentlich größeren bestrahlten Masse erwärmt sich die Probe im Gegensatz zur Härtung von Filmen deutlich.

3.1.2 Bestimmung eines geeigneten Initiators und der optimalen Bestrahlungsdosis

Für die kationische ringöffnende Polymerisation von ELO durch Elektronenbestrahlung wurden mehrere kommerziell erhältliche Initiatoren untersucht (Abb. 3.1.2 + Tab. 3.1.1).

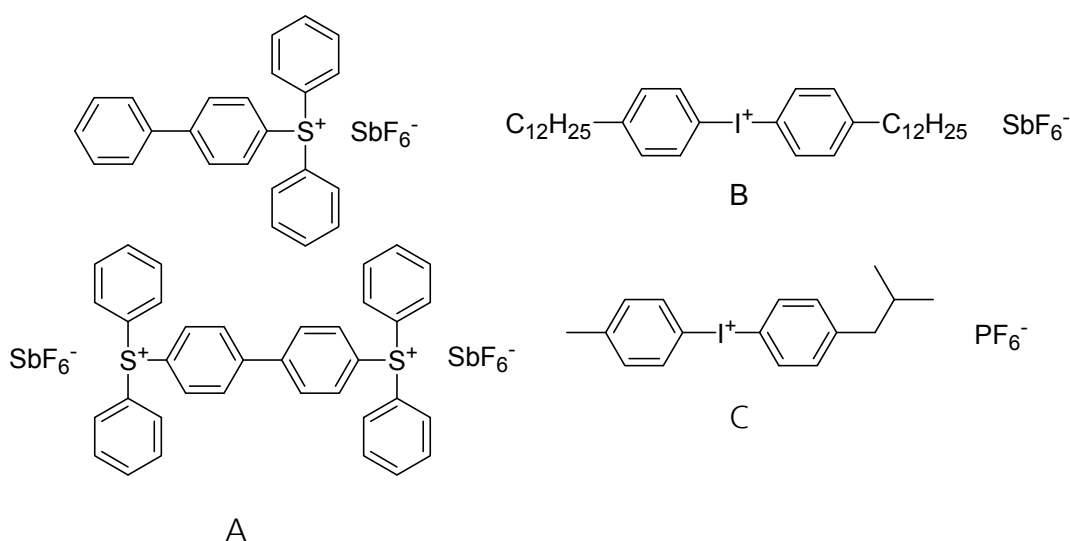


Abb. 3.1.2: Strukturen der eingesetzten Initiatoren für die kationische ringöffnende Polymerisation.

Ergebnisse

Tab. 3.1.1: Initiatoren für die Elektronenstrahlhärtung von epoxidiertem Leinöl.

Name	Initiator	Anteil [Ma%]	Lösungsmittel	Initiator- struktur
Triarylsulfonium- hexafluoroantimonat* (TASFA)	TASFA	50	Propylencarbonat	Abb. 3.1.2 A
UV9385c	Bis(4-dodecylphenyl)- iodoniumhexafluoroantimonat	50	C12-C14-Oxiran	Abb. 3.1.2 B
UV9390c**	Bis(4-dodecylphenyl)- iodoniumhexafluoroantimonat	50	C12-C14-Oxiran	Abb. 3.1.2 B
UV 1240	Bis(4-dodecylphenyl)- iodoniumhexafluoroantimonat	50	Propylencarbonat	Abb. 3.1.2 B
UV 1242	Bis(4-dodecylphenyl)- iodoniumhexafluoroantimonat	50	C12-C14-Oxiran	Abb. 3.1.2 B
Irgacure 250	(4-Methylphenyl) [4-(2-methylpropyl)phenyl]- iodoniumhexafluorophosphat	75	Propylencarbonat	Abb. 3.1.2 C

* Mischung verschiedener Salze

** enthält laut mündlicher Auskunft des Herstellers einen nicht näher genannten Photosensitizer

Die Initiatorlösungen wurden manuell mit ELO vermischt und mit einem 100 µm-Rakel als Film auf Glasplatten aufgebracht. Bei ersten Tests wurden dem ELO 5 Ma% Initiatorlösung zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit einer Bestrahlungsdosis von 100 kGy und 150 kGy ausgehärtet (EB-44 – EB-49). Anschließend wurden die Proben 24 h bei Raumtemperatur gelagert, um zu gewährleisten, dass die Dunkelreaktion bei diesen Bedingungen weitgehend abgeschlossen ist.

Mit allen Initiatoren außer Irgacure 250 wurde ein fester, klarer, leicht bräunlicher, klebfreier und flexibler Film erhalten. Die bräunliche Farbe ist auf Zerfallsprodukte des Initiators zurückzuführen. Mit Irgacure 250 als Initiator war der Film hingegen farblos, weich, trüb und klebrig. Die im Vergleich zu HSbF_6 schwächere Säure HPF_6 reicht offensichtlich nicht aus, um bei den sekundären Epoxiden von ELO genügend reaktive Zentren für den Aufbau des Polyethernetzwerks zu bilden.

Ergebnisse

Um die minimal benötigte Initiatorkonzentration von UV9390c zu ermitteln, wurden bei einer Bestrahlungsdosis von 150 kGy unterschiedliche Konzentrationen eingesetzt und anschließend der Umsatz durch Infrarot-Spektroskopie (IR) und die Glasübergangstemperaturen (T_g) durch Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) bestimmt (Tab. 3.1.2, Abb. 3.1.3 + 3.1.4).

Tab. 3.1.2: Elektronenstrahlhärtung von ELO-Filmen mit unterschiedlichen UV9390c-Konzentrationen.

Proben-nummer	Initiator	Initiator-konzentration* [Ma%]	Dosis [kGy]	Produkt	Umsatz [%]	T_g [°C]
EB-58	UV9390c	1	150	sehr klebriger, weicher, trüber Film	31	n. b.
EB-59	UV9390c	2	150	bräunlicher, klarer, klebfreier Film	78	45
EB-60	UV9390c	3	150	s. EB-59	79	49
EB-61	UV9390c	5	150	s. EB-59	82	51
EB-62	UV9390c	10	150	s. EB-59	85	52

*bezogen auf die Harzmasse

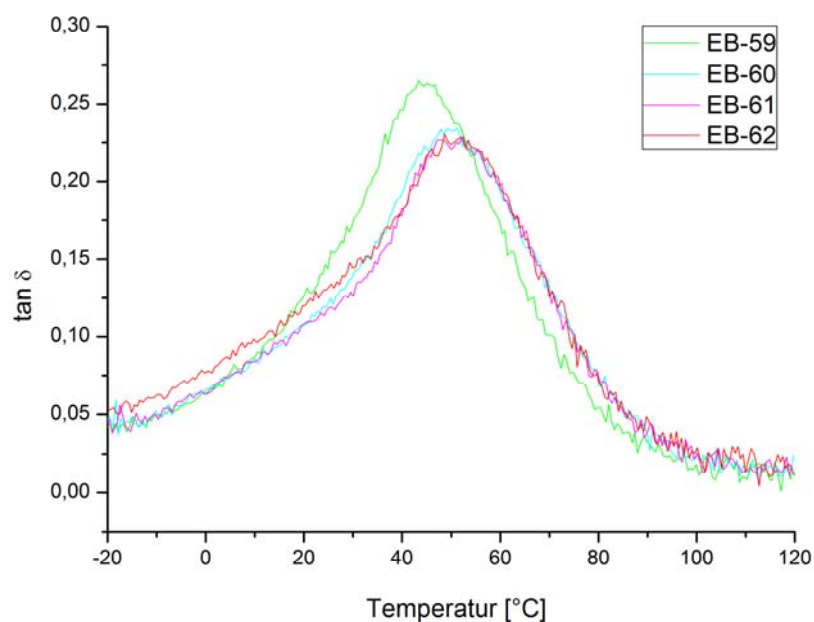


Abb. 3.1.3: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messung) der mit unterschiedlichen UV9390c-Konzentrationen elektronenstrahlgehärteten Filme (s. Tab. 3.1.2).

Ergebnisse

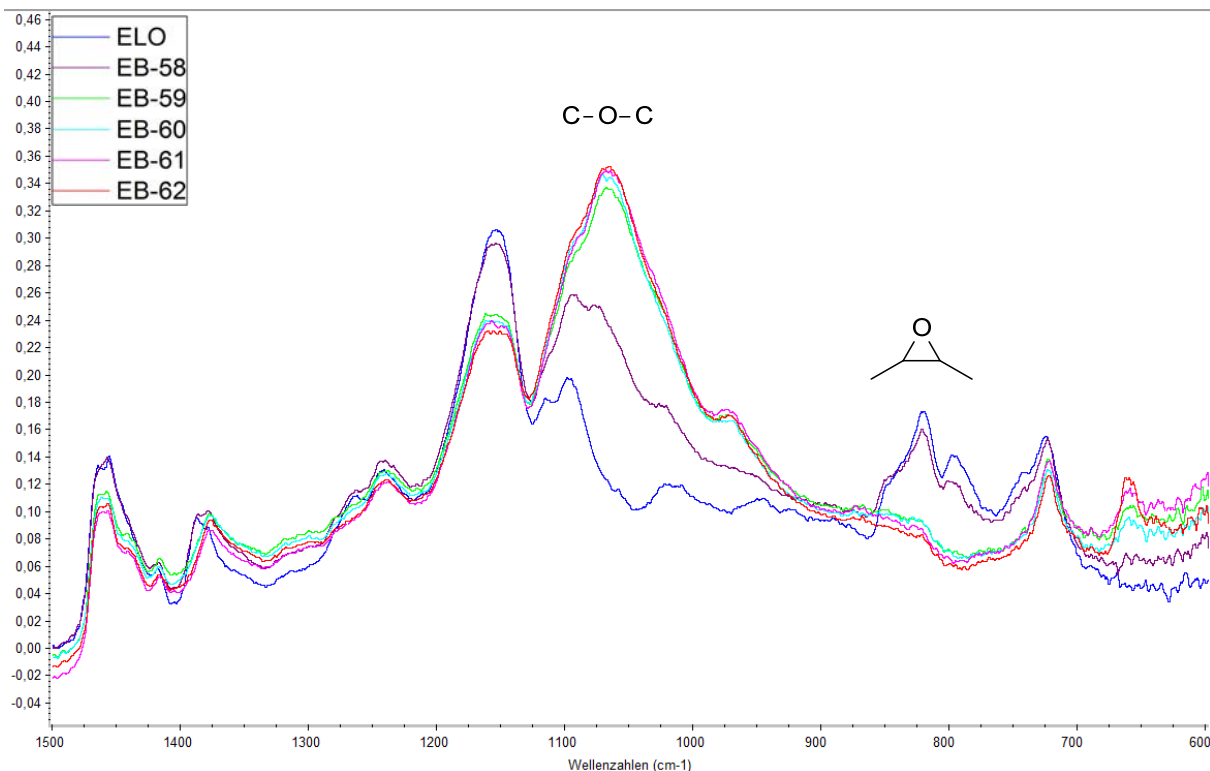


Abb. 3.1.4: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (Absorption) von ELO vor und nach dessen Elektronenstrahl-härtung mit unterschiedlichen UV9390c-Konzentrationen (s. Tab. 3.1.2).

Charakteristisch für die kationische ringöffnende Polymerisation von sekundären Epoxiden ist der Rückgang der Epoxidbande bei $\tilde{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{ C-O-C}$) und die Ausbildung der Etherbande bei $\tilde{\nu} = 1066 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{ C-O-C}$).

Die bei der DMA gemessenen $\tan \delta$ -Kurven weisen im Vergleich zu Acrylatharzen eine geringe Halbwertsbreite auf, was auf ein homogeneres Netzwerk hindeutet. Bereits ab einem Initiatorgehalt von 3 Ma% sind die Kurven bis auf geringe Verschiebungen fast deckungsgleich. Eine Nachhärtung durch das Aufheizen auf 120 °C während des ersten DMA-Messlaufs würde eine Erhöhung der T_g bewirken. Diese war beim zweiten DMA-Messlauf allerdings nicht festzustellen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Dunkelhärtung abgeschlossen ist.

Der nur geringe Anstieg der T_g , trotz eines steigenden Umsatzes bei höherem Initiatorgehalt, lässt sich damit erklären, dass die Initiatorzerfallsprodukte und das Lösungsmittel als Weichmacher wirken.⁵²

Ergebnisse

Um die für eine Härtung minimal benötigte Strahlungsdosis zu finden, wurde epoxidiertes Leinöl mit 3 Ma% Initiator mit unterschiedlichen Strahlungsdosen gehärtet und anschließend der Umsatz und die Glasübergangstemperatur der Filme bestimmt (Tab. 3.1.3, Abb. 3.1.5 + 3.1.6).

Tab. 3.1.3: Elektronenstrahlhärtung von ELO-Filmen mit unterschiedlichen Strahlungsdosen.

Proben-nummer	Initiator	Initiator-konzentration [Ma%]	Dosis [kGy]	Produkt	Umsatz [%]	T _g [°C]
EB-63	UV9390c	3	20	bräunlicher, klarer, klebfreier Film	50	41
EB-64	UV9390c	3	40	s. EB-63	85	44
EB-65	UV9390c	3	60	s. EB-63	85	52
EB-66	UV9390c	3	80	s. EB-63	83	53
EB-67	UV9390c	3	100	s. EB-63	85	53
EB-68	UV9390c	3	120	s. EB-63	85	53

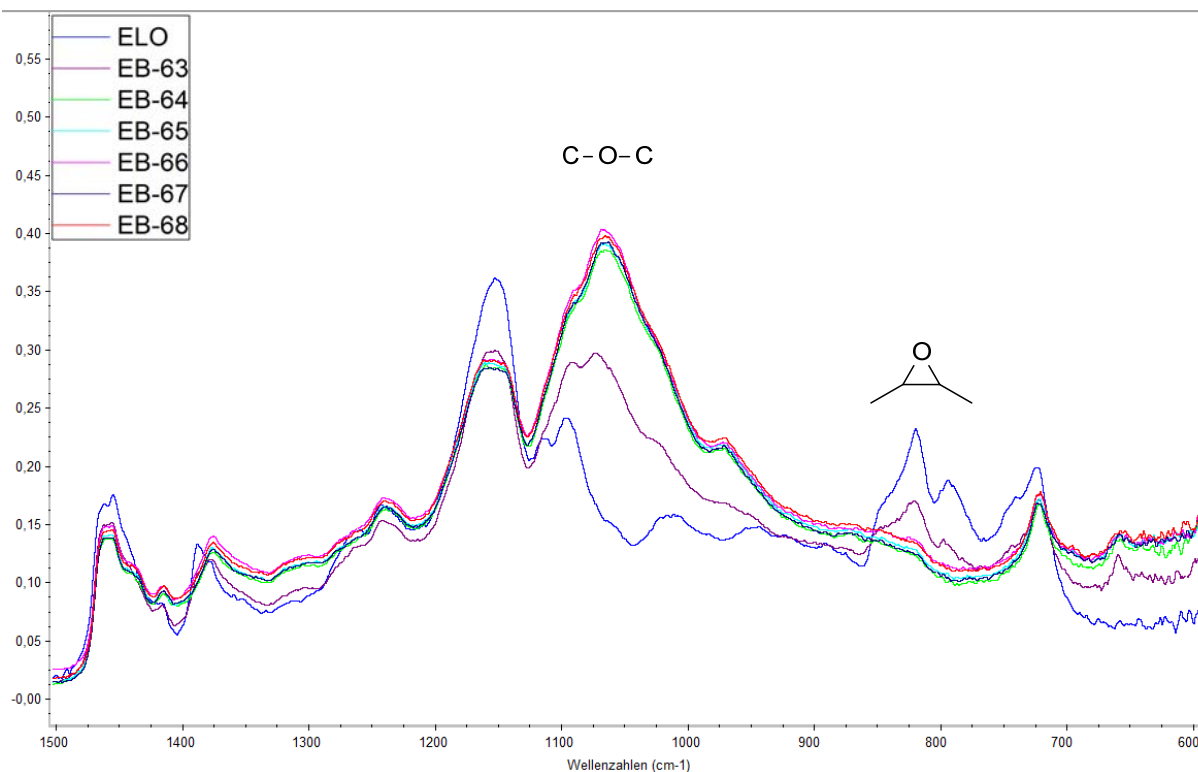


Abb. 3.1.5: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (Absorption) von ELO vor und nach dessen Elektronenstrahl-härtung mit unterschiedlichen Strahlungsdosen (s. Tab. 3.1.3).

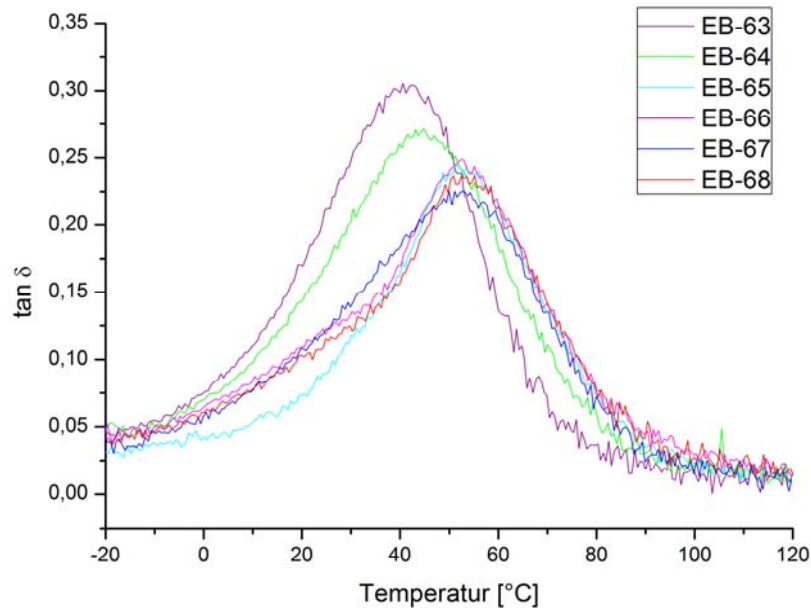


Abb. 3.1.6: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) der mit unterschiedlichen Strahlungsdosen elektronenstrahlgehärteten Filme (s. Tab. 3.1.3).

Umsatz und Glasübergangstemperatur nehmen mit steigender Dosis zu. Auffällig ist hierbei, dass bereits ein Umsatz von 50% ausreicht, um eine nur 12 K niedrigere T_g des Materials zu erhalten, als es bei einem Umsatz von 85% der Fall ist. Die Probe, die mit einer Strahlungsdosis von 40 kGy gehärtet wurde, weist eine deutlich niedrigere T_g bei gleichem Umsatz im Vergleich zu den Proben mit höheren Strahlungsdosen auf. Da die Glasübergangstemperatur vom Umsatz abhängig ist, ist diese Beobachtung nicht ganz stimmig.

Um schließlich einen möglichst optimal geeigneten Initiator zu bestimmen, wurde ELO mit je 3 Ma% der verschiedenen Initiatoren und einer Dosis von 50 kGy gehärtet (Tab. 3.1.4, Abb. 3.1.7 + 3.1.8).

Ergebnisse

Tab. 3.1.4: Elektronenstrahlhärtung von ELO-Filmen mit unterschiedlichen Initiatoren.

Proben-nummer	Initiator	Initiator-konzentration [Ma%]	Dosis [kGy]	Produkt	Umsatz [%]	T _g [°C]
EB-77	TASFA	3	50	bräunlicher, klarer, klebfreier Film	66	51
EB-78	UV9385c	3	50	s. EB-77	72	49
EB-79	UV9390c	3	50	s. EB-77	85	46
EB-80	UV 1240	3	50	s. EB-77	61	49
EB-81	UV 1242	3	50	s. EB-77	65	29

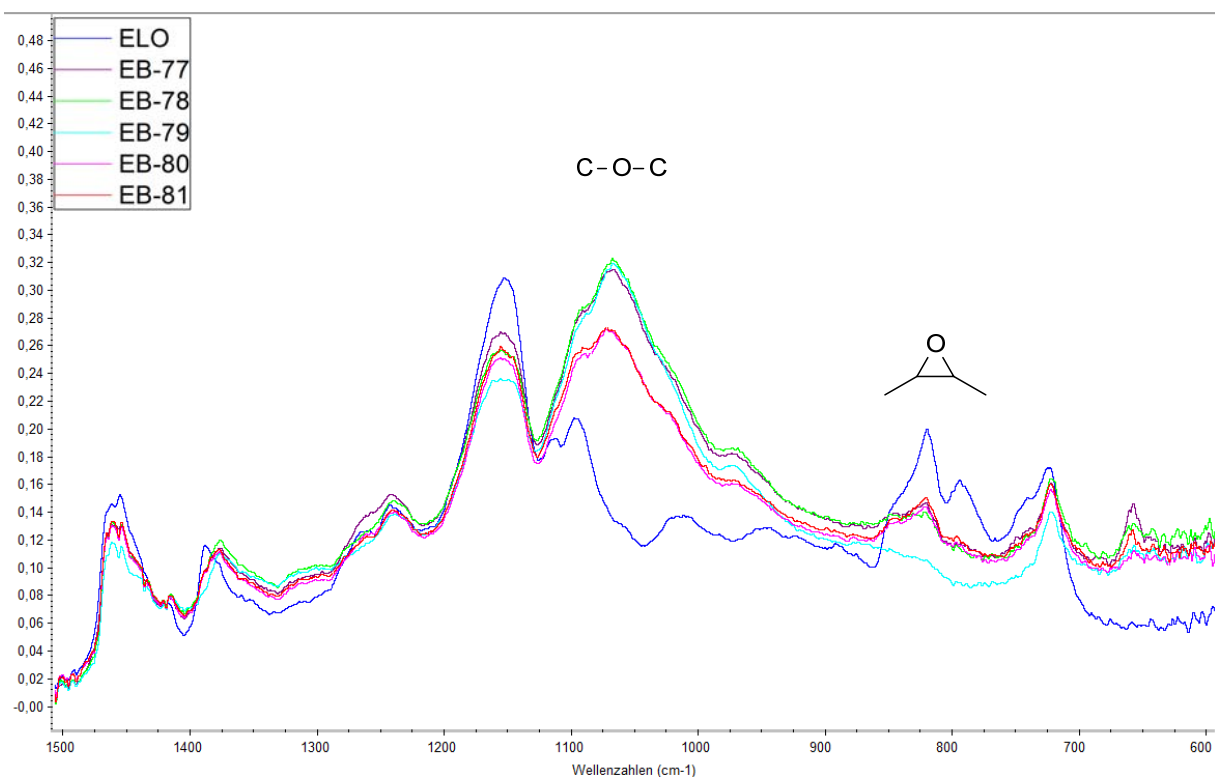


Abb. 3.1.7: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (Absorption) von ELO vor und nach dessen Elektronenstrahlhärtung mit unterschiedlichen Initiatoren (s. Tab. 3.1.4).

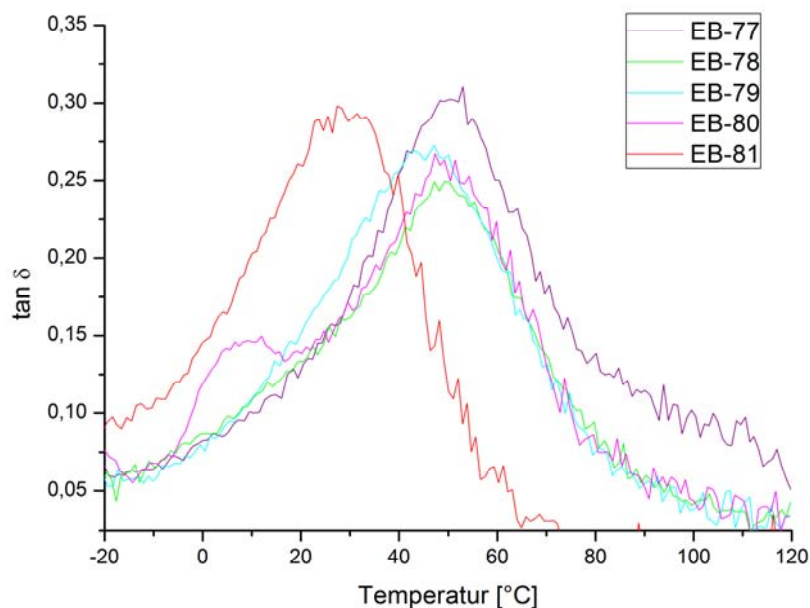


Abb. 3.1.8: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) der mit unterschiedlichen Initiatoren elektronenstrahlgehärteten ELO-Filme (s. Tab. 3.1.4).

UV9390c erreicht als einziger der Initiatoren mit 85% einen hohen Umsatz. Trotzdem liegt die T_g der Probe geringfügig niedriger als bei den Proben mit Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (TASFA), UV9385c oder UV 1240. Jedoch weist letztere eine Schulter auf, was darauf schließen lässt, dass ein Teil der Probe eine geringere Vernetzung aufweist und schon bei einer niedrigeren Temperatur erweicht. Die Schulter tritt bei der 2. Messung nicht mehr auf, was mit einer Nachhärtung durch das Erwärmen auf 120 °C während der ersten Messung zu erklären ist.

Die Probe mit UV 1242 fällt bei der T_g deutlich gegenüber den anderen Proben ab. Es findet ebenfalls eine Nachhärtung statt, die sich bei der 2. Messung mit einer T_g von 38 °C bemerkbar macht. Die Proben mit TASFA und UV9385c weisen laut DMA keine Nachhärtung auf, obwohl laut IR-Spektroskopie noch ein beträchtlicher Anteil nicht umgesetzter Epoxidgruppen vorhanden ist.

Da die Härtung von Filmen nicht zweifelsfrei klären konnte, welcher Initiator das beste Ergebnis liefert, wurden Bulkproben (5 cm x 5 cm x 0,5 cm) aus ELO in einer Aluminiumform mit einer 10 MV-Elektronenstrahlanlage unter Luftatmosphäre gehärtet (Tab. 3.1.5). Die Harze wurden im Gegensatz zu den Filmen nicht manuell, sondern mit

Ergebnisse

einem Speedmixer DAC 400 der Firma Hauschild gemischt. Da dies der erste Versuch war, elektronenstrahlgehärtete Bulkproben herzustellen, wurde mit 5 Ma% ein etwas höherer Initiatorgehalt und mit 132 kGy (4 x 33 kGy) auch eine höhere Strahlungs-dosis gewählt, um eine gute Aushärtung zu gewährleisten.

Eine leere Aluminiumprobenform erwärmt sich bei dieser Strahlungs-dosis auf bis zu 123 °C, eine gefüllte Form dagegen auf bis zu 130 °C. Dies weist darauf hin, dass der Hauptanteil der Wärmeenergie durch die Bestrahlung des Aluminiums und des Harzes entsteht und nicht durch die exotherme Polymerisationsreaktion verursacht wird.

Tab. 3.1.5: Elektronenstrahlhärtung von ELO-Bulkproben mit unterschiedlichen Initiatoren.

Proben-nummer	Initiator	Initiator-konzentration [Ma%]	Dosis [kGy]	Produkt	T _g [°C]
BGS-1	TASFA	5	132	tiefbraun, opak	35
BGS-2	UV9385c	5	132	gelb, klar	15
BGS-3	UV9390c	5	132	braun, klar	49
BGS-4	UV 1240	5	132	tiefbraun, opak	24
BGS-5	UV 1242	5	132	tiefbraun, opak	26
BGS-6	Irgacure 250	5	132	sehr weiches, blasiges, farbloses Material	n. b.

Wie auch bei der Filmhärtung konnte mit Irgacure 250 keine ausreichende Vernetzung des Materials erreicht werden. Die Entformung der restlichen Probekörper war selbst ohne vorherige Behandlung der Aluminiumformen mit einem Trennmittel problemlos möglich.

Die Optik der Probekörper unterscheidet sich z. T. sehr deutlich (Abb. 3.1.9). Obwohl UV9385c und UV 1242 laut Herstellerangaben den gleichen Initiator und das gleiche Lösungsmittel beinhalten erhält man bei ersterem einen gelben, klaren Probekörper und bei letzterem einen dunklen, opaken Probekörper.

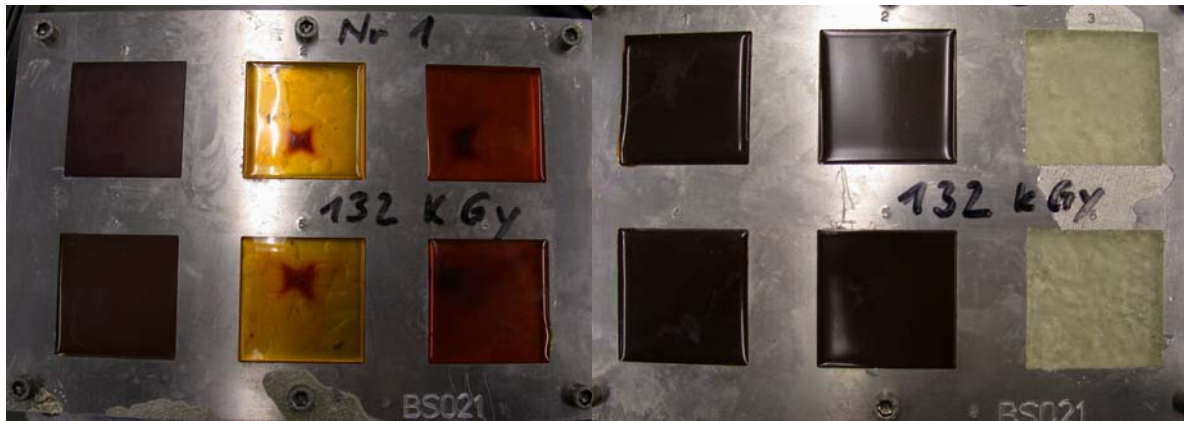


Abb. 3.1.9: Probekörper aus ELO mit verschiedenen Initiatoren nach der Elektronenstrahlhärtung (von links nach rechts: BGS-1, BGS-2, BGS-3, BGS-4, BGS-5 und BGS-6, s. Tab. 3.1.5).

Bei den klaren Probekörpern ist ein dunkelbrauner Fleck zu erkennen. Dieser ist auf eine höhere Konzentration der Abbauprodukte des Initiators zurückzuführen. Da sich die Aluminiumformen zum Zeitpunkt der Bestrahlung stärker erhitzen als das Harz, verläuft die Polymerisation am Rand der Proben schneller als in der Mitte. Das Harz bleibt deshalb in der Mitte länger flüssig und die niedermolekularen Abbauprodukte des Initiators konzentrieren sich dort auf, da sie in der flüssigen Phase besser löslich sind.

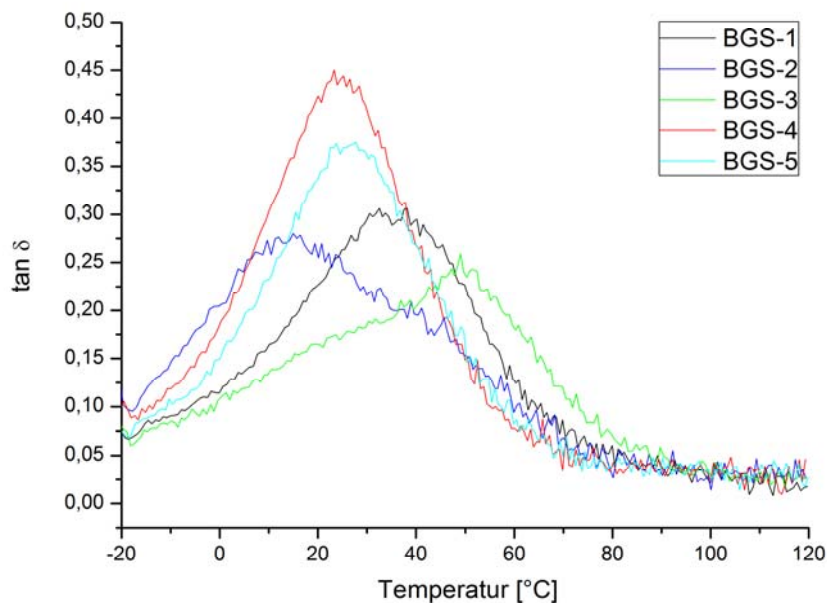


Abb. 3.1.10: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) der mit unterschiedlichen Initiatoren elektronenstrahlgehärteten ELO-Bulkproben (s. Tab. 3.1.5).

Ergebnisse

Das mit UV9390c gehärtete ELO wies die mit Abstand höchste T_g auf. Diese blieb bei sämtlichen Proben beim zweiten Messlauf unverändert, es fand also keine Nachhärtung statt.

UV9385c und UV9390c unterscheiden sich laut Herstellerangaben nur dadurch, dass letzteres zusätzlich einen Photosensitizer enthält. Er dient bei der UV-Härtung dazu, Lichtfrequenzen zu absorbieren, die vom eigentlichen Initiator nicht genutzt werden können und die Energie auf diesen zu übertragen. Dadurch wird die Energieausbeute und folglich die Initiatoreffizienz erhöht.

Es wurde untersucht, ob Photosensitizer auch bei der Elektronenstrahlhärtung die Initiatoraktivität verbessern. Hierfür wurde ELO mit 3 Ma% UV9385c sowie 0,3 Ma% bzw. 1 Ma% 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on (CPTX, Abb. 3.1.11), einem gängigen Photosensitizer, mit einer Dosis von 100 kGy gehärtet (EB-112 + EB-113).⁸²

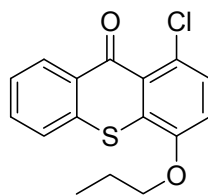


Abb. 3.1.11: Struktur von 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on.

Durch den Photosensitizer waren die erhaltenen Filme schwach gelb gefärbt. Eine nennenswerte Veränderung des Umsatzes oder der T_g war allerdings nicht zu beobachten.

UV9390c hat sich somit als der am besten geeignete Initiator herausgestellt, da er bei der Elektronenstrahlhärtung von ELO-Filmen den größten Umsatz lieferte und bei der Härtung von Bulkproben die höchste T_g . Eine Initiatorkonzentration von 3 Ma% ergab gute Umsätze und T_g . Größere Initiatormengen erbrachten zwar leichte Steigerungen, sind aber wirtschaftlich nicht sinnvoll. Die Initiatoren sind teuer und beeinflussen somit den Gesamtpreis der Harzformulierung negativ.

Es hat sich gezeigt, dass eine Strahlungs-dosis von 60 kGy für die Härtung ausreichend ist. Da sich aber bei 100 kGy (Filme) bzw. 132 kGy (Bulkproben) keine negativen Auswirkungen auf die Eigenschaften der Produkte bemerkbar machten, wurden alle weiteren Experimente mit Epoxidharzen mit diesen Dosen durchgeführt.

3.1.3 Dunkelreaktion von epoxidiertem Leinöl nach der Bestrahlung

Bei der elektronenstrahlinduzierten kationischen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden läuft die Polymerisationsreaktion auch nach Ende der Bestrahlung noch weiter.⁴⁶ Diese sogenannte Dunkelreaktion sollte für die Elektronenstrahlhärtung von ELO bei Raumtemperatur untersucht werden. Hierfür wurde der Umsatz der Epoxidgruppe von elektronenstrahlgehärtetem ELO (3 Ma% UV9390c, 100 kGy) über die Zeit durch IR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 3.1.12 + 3.1.13).

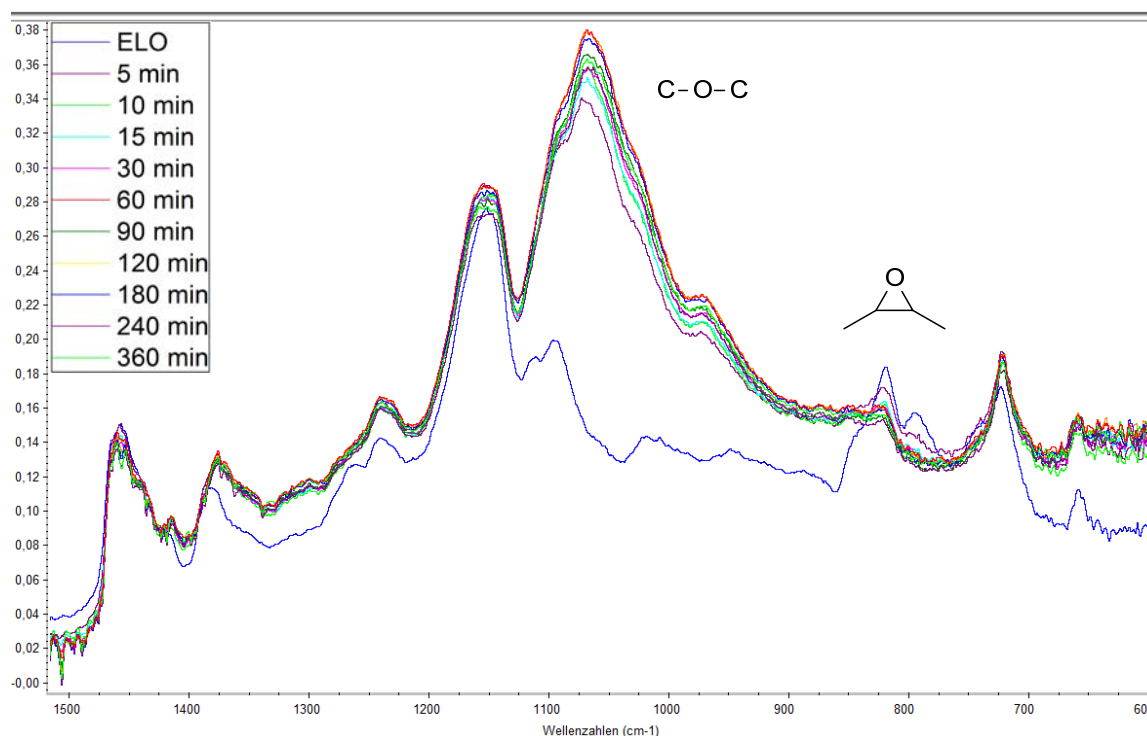


Abb. 3.1.12: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (Absorption) von ELO vor und nach dessen Elektronenstrahlhärtung mit Verlauf der Dunkelreaktion.

Es zeigte sich, dass bereits nach 30 min, der größte Teil der Dunkelreaktion bei Raumtemperatur stattgefunden hat und danach nur noch eine geringe Erhöhung des Umsatzes erfolgte. Dies liegt daran, dass die T_g des Materials die Raumtemperatur überschreitet. Dadurch wird die Beweglichkeit der reaktiven Zentren eingeschränkt und sie gelangen langsamer zu ihren Reaktionspartnern, den noch unumgesetzten Epoxiden. Dass deren Konzentration mit fortschreitendem Umsatz zudem immer weiter absinkt, ist ein zusätzlicher Grund für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

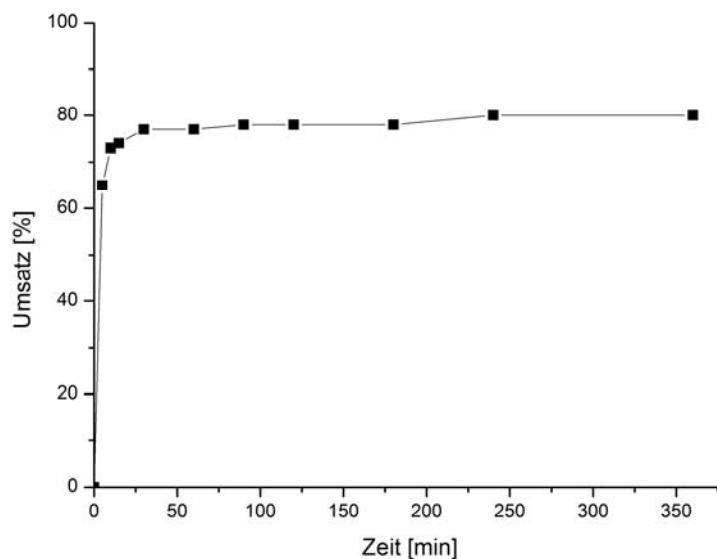


Abb. 3.1.13: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der Dunkelreaktion von elektronenstrahlgehärtetem ELO bei Raumtemperatur.

3.1.4 Optimierung der Glasübergangstemperatur der Harze mit epoxidiertem Leinöl

Da die mit reinem ELO erreichte Glasübergangstemperatur (T_g) mit 49 °C für sehr viele Anwendungen zu niedrig ist, sollte sie durch den Einsatz von petrochemischen Comonomeren erhöht werden. Der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen am Harz sollte dabei möglichst hoch bleiben. Hierfür wurden verschiedene aliphatische Vernetzer sowie oligomerer Bisphenol A-diglycidylether (DGEBA) getestet (Abb. 3.1.14 + 3.1.15, Tab. 3.1.6). Man erwartete durch den Einsatz der Vernetzer einen Anstieg der Vernetzungsdichte und somit eine Erhöhung der T_g . Durch DGEBA soll die Beweglichkeit der Ketten dank des steifen Mittelsegments eingeschränkt werden.

Die Härtung der Filme wurde mit 3 Ma% UV9390c und einer Dosis von 100 kGy durchgeführt. Die Bestimmung der T_g des Films mit DGEBA und Polypox 16 (EB-97) war nicht möglich, da der Film zu spröde war und bei der DMA-Messung durchbrach.

Ergebnisse

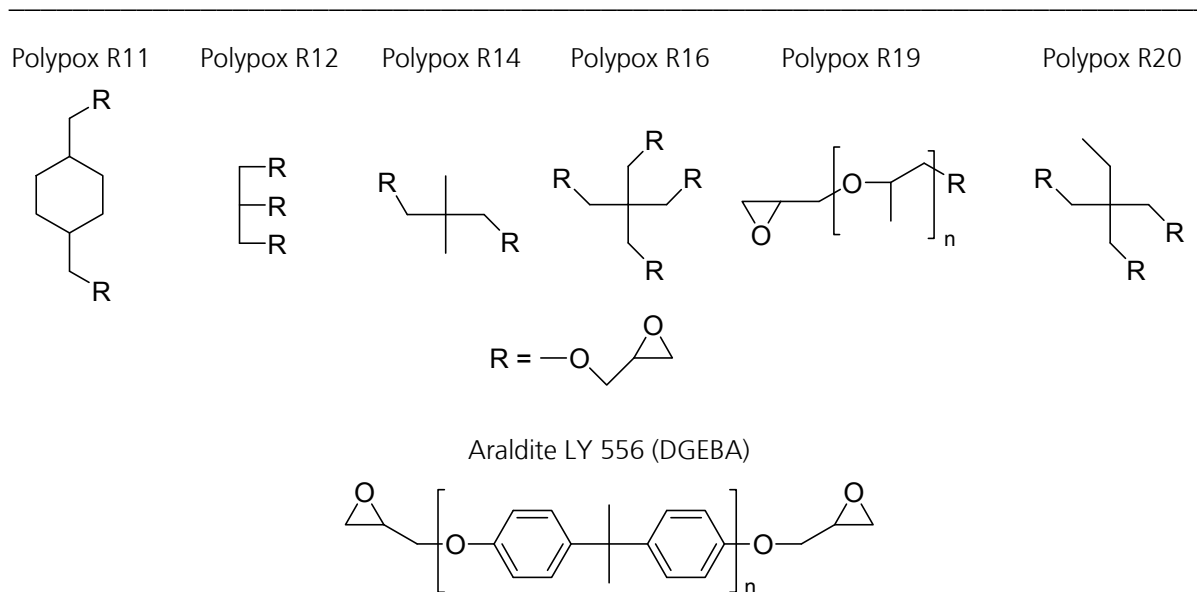


Abb. 3.1.14: Strukturen der Comonomere zur Steigerung der T_g von ELO-Harzen.

Tab. 3.1.6: Petrochemische Comonomere zur Steigerung der T_g von ELO-Harzen.

Proben- nummer	Comonomer(e)	Anteil		Produkt	T_g [°C]
		Comonomer*	[Ma%]		
EB-67	kein	0		klarer, bräunlicher Film	53
EB-89	Polypox R11	50		klarer, rötlicher Film	48
EB-90	Polypox R12	50		klarer, rötlicher Film	41
EB-91	Polypox R14	50		klarer, rötlicher Film	31
EB-92	Polypox R16	50		klarer, farbloser Film	64
EB-93	Polypox R19	50		weicher, klebriger, farbloser Film	n. b.
EB-94	Polypox R20	50		klarer, farbloser Film	58
EB-95	DGEBA	25		klarer, farbloser Film	59
EB-96	DGEBA	50		klarer, farbloser Film	87
EB-97	DGEBA/Polypox R16	40/20		klarer, farbloser Film	n. b.
EB-98	DGEBA/Polypox R20	40/20		klarer, farbloser Film	85

*bezogen auf die Harzmasse

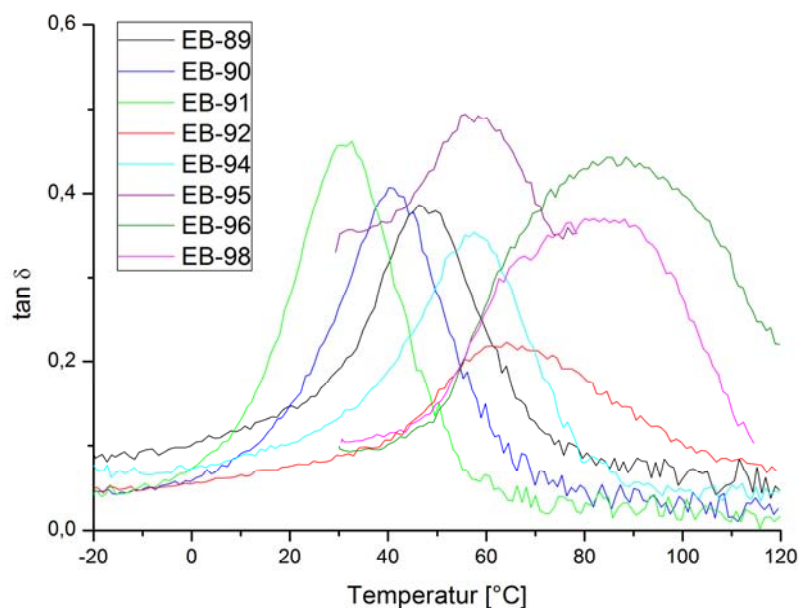


Abb. 3.1.15: tan δ -Kurven (1. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter ELO-Filme mit verschiedenen Comonomeren (s. Tab. 3.1.6).

Polypox R11, R12, R14 und R19 trugen nicht zu einer Steigerung der T_g bei bzw. erniedrigten diese sogar. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Vernetzungsdichte des ausgebildeten Polyethernetzwerks von ELO bereits sehr hoch ist und durch diese Comonomere nicht weiter gesteigert werden kann. Nur das trifunktionelle Polypox R20 und das tetrafunktionelle Polypox R16 waren in der Lage hier eine Verbesserung auf 58 °C bzw. 64 °C zu erzielen.

Eine noch deutlichere Steigerung war beim Einsatz von DGEBA zu verzeichnen. Durch sein steifes Bisphenol A-Mittelsegment bewirkten 50 Ma% eine Erhöhung der T_g auf 87 °C. Die tan δ -Kurve war allerdings wesentlich breiter als bei den anderen Filmen, was auf unterschiedliche Vernetzungsdichten in verschiedenen Bereichen der Probe schließen lässt. Die zweite DMA-Messung der ELO/DGEBA-Filme (EB-95, EB-96) wies zudem eine deutliche Nachhärtung auf, was sich in einer T_g von 74 °C bzw. 106 °C niederschlug (Abb.3.1.16). Bei EB-96 war dies mit einer leichten Verschmälerung der tan δ -Kurve verbunden.

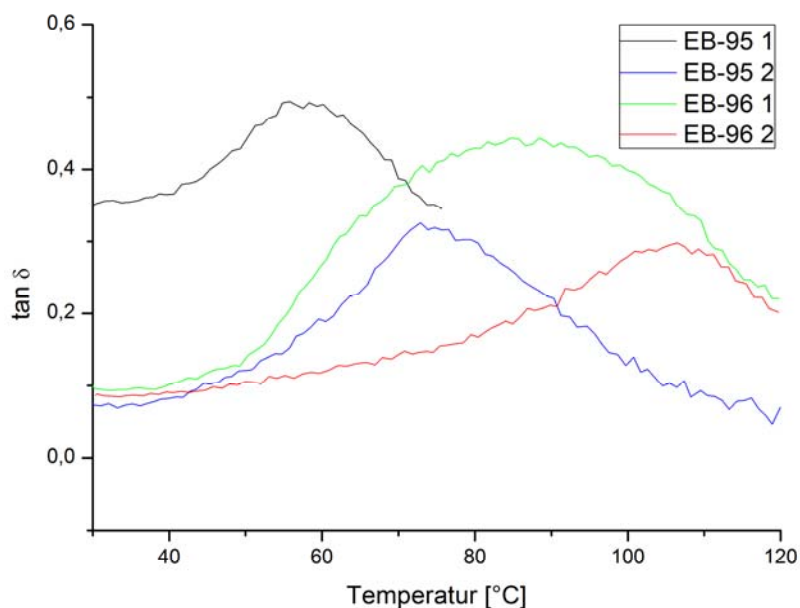


Abb. 3.1.16: $\tan \delta$ -Kurven (1.+2. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter ELO/DGEBA-Filme (s. Tab. 3.1.6).

Die Comonomere DGEBA, Polypox R16 und R20, welche bei den Filmproben zu einer Erhöhung der T_g führten, wurden auch bei Bulkproben eingesetzt. Die Härtung der ELO-Copolymere erfolgte mit 3 Ma% UV9390c als Initiator und einer Strahlungs-dosis von 132 kGy (Abb. 3.1.17 + 3.1.18, Tab 3.1.7).



Abb. 3.1.17: ELO-Copolymere nach der Elektronenstrahlhärtung (von links nach rechts: BGS-12, BGS-13, BGS-14 und BGS-15, s. Tab. 3.1.7).

BGS-15 weist einen deutlichen und BGS-12 einen schwachen dunkleren Fleck auf. Bei BGS-13 und BGS-14 ist er hingegen nicht vorhanden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei diesen Proben keine oder nur eine geringe Aufkonzentration der Initiatorabbauprodukte stattgefunden hat. Eine mögliche Erklärung ist der schnellere Reaktionsablauf der kationischen ringöffnenden Polymerisation von Glycidethern im Vergleich zu den sekundären Epoxiden des ELOs. Die Glycidethergruppen sind aufgrund

Ergebnisse

der geringeren sterischen Hinderung reaktionsfreudiger. Die schneller ablaufende Reaktion führt zu einer schnelleren Erhärtung des Harzes. Deshalb werden die Abbauprodukte des Initiators dort schneller in der Struktur eingeschlossen und können sich nicht wie bei einer langsameren Erhärtung in der flüssigen Phase aufkonzentrieren.

Tab. 3.1.7: Bulkproben von ELO-Copolymeren mit 3 Ma% UV9390c als Initiator.

Proben- nummer	Comonomer(e)	Anteil	Produkt	T_g [°C]	T_g [°C]
		Comonomer* [Ma%]		(1. Messung)	(2. Messung)
BGS-3**	kein	0	Klar, braun	49	42
BGS-12	DGEBA	20	klar, hellbraun	61	64
BGS-13	DGEBA	50	klar, braun	71	80
BGS-14	DGEBA/ Polypox R16	47,5/5	klar, braun	76	84
BGS-15	DGEBA/ Polypox R20	47,5/5	klar, braun	73	83

*bezogen auf die Harzmasse

**enthält 5 Ma% statt 3 Ma% UV9390c

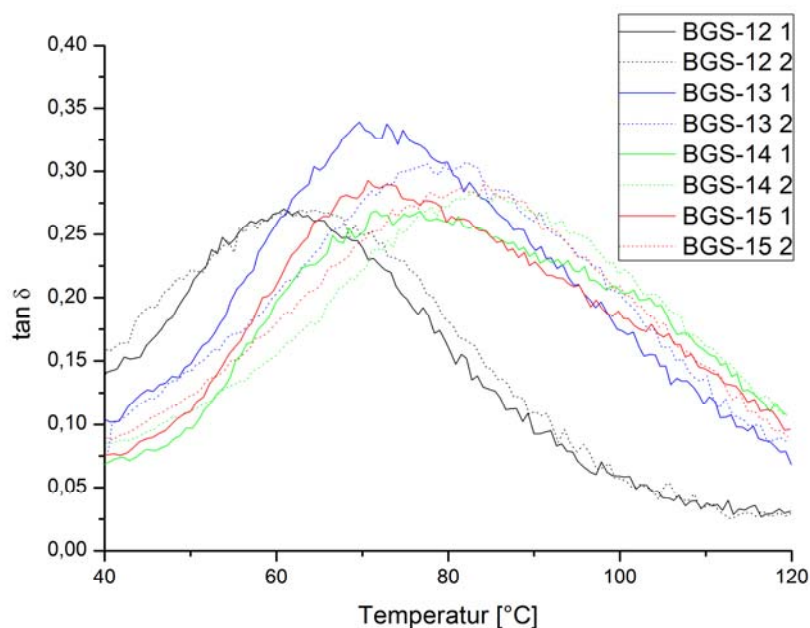


Abb. 3.1.18: $\tan \delta$ -Kurven (1.+2. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter ELO-Copolymere (s. Tab. 3.1.7).

Sämtliche Bulkproben weisen eine niedrigere T_g auf als der Film mit 50 Ma% ELO und 50 Ma% DGEBA, welcher eine T_g von 87 °C aufwies. Außerdem ist bei allen Proben eine Nachhärtung durch das Erhitzen bei der ersten DMA-Messung zu verzeichnen. Beide Beobachtungen sind eher unerwartet, da die Bulkproben bei der Elektronenstrahlhärtung kurzzeitig intensiv thermisch erhitzt wurden. Im Vergleich zum Film, der kaum erwärmt wird bei der Härtung, sollte dies zu einer höheren Vernetzung und T_g führen, weil die Glasstemperatur erst später die Temperatur des Materials überschreitet und so die reaktiven Zentren länger beweglich bleiben. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die höhere thermische Energie vermehrt Übertragungs- und Terminierungsreaktionen stattfinden, welche die Ausbildung eines dichten Netzwerks behindern.

3.1.5 Bruchzähigkeit der Harze mit epoxidiertem Leinöl

Die Bruchzähigkeit von Duromeren ist eine für viele technische Anwendungen wichtige Kenngröße. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{Ic} -Wert) ist ein Maß für die Bruchzähigkeit eines Materials und kann zuverlässig durch Optical Crack Tracing (OCT) ermittelt werden (s. Kap. 6.9). Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit der Harzsysteme auf Basis von ELO wurde von sämtlichen Bulkproben der K_{Ic} -Wert ermittelt (Tab. 3.1.8, Abb. 3.1.19).

Die meisten der ELO-Reinharzproben sind zu brüchig, um mit ihnen eine Messung durchzuführen. Die petrochemischen Additive bewirken eine Erhöhung des K_{Ic} -Wertes auf bis zu 0,50 MN/m^{3/2}, was aber nach wie vor eine hohe Sprödigkeit des Materials bedeutet.

Ergebnisse

Tab. 3.1.8: K_{1c} -Werte von ELO-Reinharzproben und ELO-Copolymeren.

Proben- nummer	Initiator	Initiator- konzentration* [Ma%]	Comonomer(e)	Anteil Comonomer [Ma%]	Dosis [kGy]	K_{1c} [MN/m ^{3/2}]
BGS-1	TASFA	5	-	-	132	n. b.
BGS-2	UV9385c	5	-	-	132	n. b.
BGS-3	UV9390c	5	-	-	132	0,28
BGS-4	UV 1240	5	-	-	132	n. b.
BGS-5	UV 1242	5	-	-	132	n. b.
BGS-12	UV9390c	3	DGEBA	20	132	0,41
BGS-13	UV9390c	3	DGEBA	50	132	0,35
BGS-14	UV9390c	3	DGEBA/ Polypox R16	47,5/5	132	0,45
BGS-15	UV9390c	3	DGEBA/ Polypox R20	47,5/5	132	0,43

*bezogen auf die Harzmasse

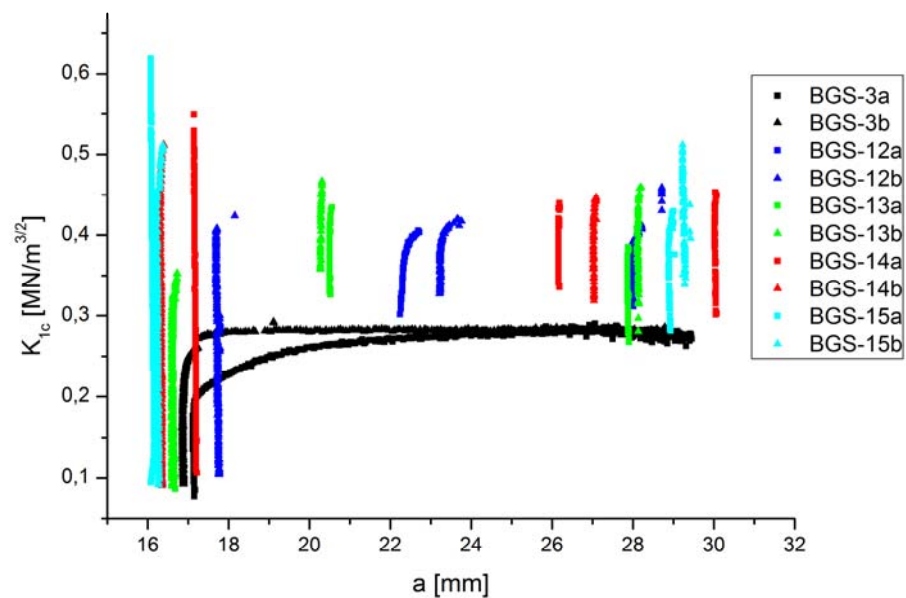


Abb. 3.1.19: OCT-Kurven von ELO-Reinharzproben und ELO-Copolymeren (s. Tab. 3.1.8).

Während die beiden ELO-Reinharzproben einen kontinuierlichen Bruchverlauf aufweisen, ist bei den Proben mit Comonomeren ein stick-slip-Mechanismus zu beobachten. Hierbei entlädt sich die aufgebaute Spannung schlagartig in einer sprunghaften Ausdehnung des Risses. Anschließend kommt die Rissausbreitung wieder zum Stillstand und es wird erneut Spannung aufgebaut, bis diese sich wiederum in einen weiteren Rissprung entlädt. Dies lässt sich damit erklären, dass die Bisphenol A-Strukturen die Energie der Risspitze besser dissipieren können und dadurch die zusätzliche Spannung aufgebaut werden kann. Wenn die Spannung zu hoch wird, erfolgt die Rissfortpflanzung schließlich mit einer höheren kinetischen Energie, weshalb das Material erst nach einer längeren Rissstrecke wieder in der Lage ist der Energie in der Risspitze zu widerstehen.

3.1.6 Wasseraufnahme der Harze mit epoxidiertem Leinöl

Wasser, das sich in die Struktur von Duromeren einlagert, kann zu einer Verschlechterung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften des Materials führen. Für thermisch gehärtete Epoxidharze wurde nachgewiesen, dass es als Weichmacher fungiert.⁸³ Aus diesem Grund wurde untersucht in welchem Ausmaß die gehärteten ELO-Copolymere Wasser aufnehmen. Hierzu wurden Probekörper (5 mm x 5 mm x 50 mm) für 30 Tage bei 30 °C in deionisiertem Wasser gelagert und die relative Massenzunahme verfolgt (Abb. 3.1.20).

Die Wasseraufnahme verläuft sehr langsam und erreicht innerhalb der 30 Tage Lagerzeit noch keine Sättigung. Die geringe Aufnahme lässt sich durch die hohe Hydrophobie der langen aliphatischen Ketten des ELO erklären. Diese wird durch die im DGEBA enthaltenen Aromaten noch verstärkt. Zum Vergleich wird in der Literatur bei thermisch gehärteten aromatischen Epoxidharzen von Wasseraufnahmen berichtet, die von 2,7% - 4,2% reichen nach 30 Tagen bei Raumtemperatur (Probendicke ca. 2mm).⁸⁴

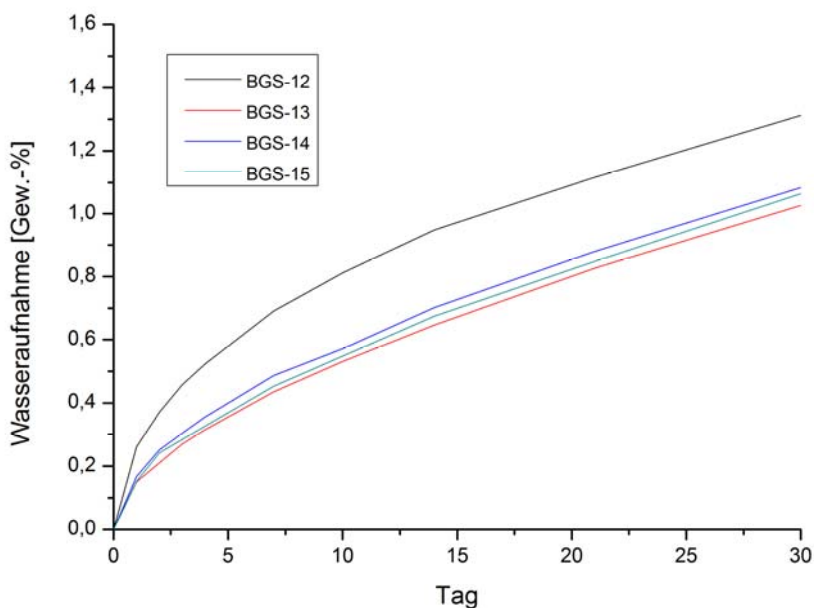


Abb. 3.1.20: Verlauf der Wasseraufnahme von ELO-Copolymeren (Probenzusammensetzung s. Tab 3.1.8).

3.1.7 Volumenschrumpf der Harze mit epoxidiertem Leinöl

Bei der Polymerisation werden die Moleküle kovalent miteinander verbunden, wodurch der Abstand zwischen ihnen verringert wird. Hieraus resultiert eine Abnahme des Gesamtvolumens eines Harzes bei der Härtung. Das Ausmaß der Schrumpfung ist hierbei stark abhängig vom Polymerisationsmechanismus des Harzes. Die kationische ringöffnende Polymerisation von Epoxiden weist hierbei noch eine vergleichsweise geringe Volumenabnahme (2-6%) bei der Härtung auf im Vergleich zur radikalischen Polymerisation von Acrylatharzen (10-12%).⁸⁵

Ein geringer Volumenschrumpf ist vorteilhaft, weil dadurch bei der Härtung weniger Spannungen innerhalb des Materials entstehen und bei der Herstellung von Werkstücken, die angestrebten Dimensionen besser erreicht werden können.

Der Volumenschrumpf lässt sich durch Absenkung der Anzahl der funktionellen Gruppen im Harz vermindern, entweder durch die Verwendung von Monomeren mit höheren Molmassen bei gleicher Funktionalität oder durch den Einsatz von präpolymerisierten Harzen. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Füllstoffen, die ebenfalls den Anteil der reaktiven Gruppen im Harzgemisch verringern.

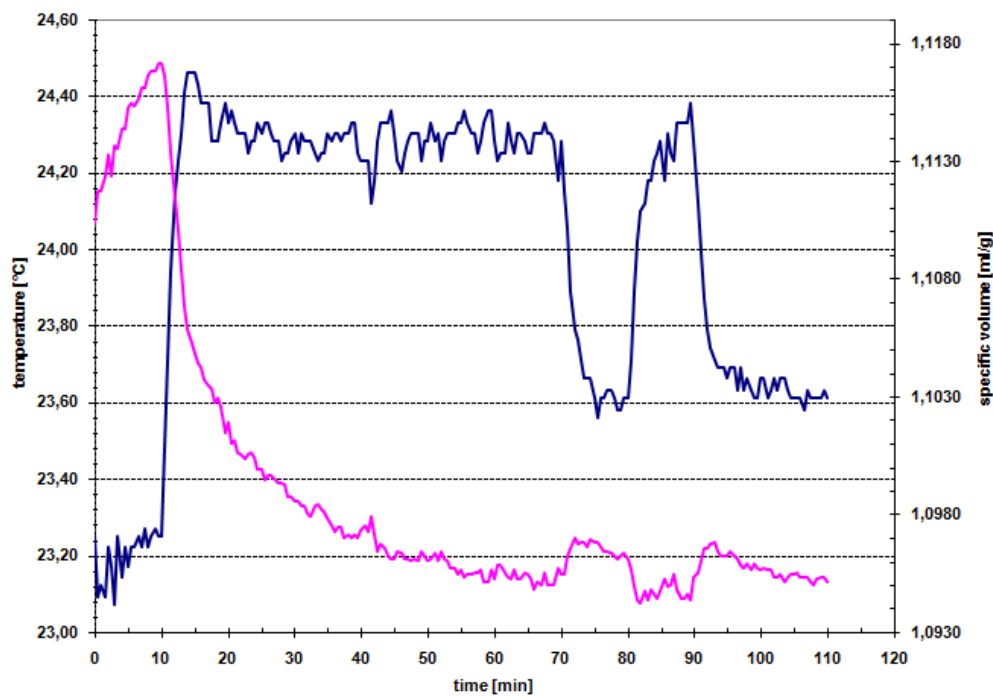


Abb. 3.1.21: Verlauf der Temperatur und des spezifischen Volumen eines ELO/DGEBA-Copolymers (je 50 Ma%) bei der UV-Härtung (Bestrahlungszeiträume: min 10-70 und min 80-90).

Der Volumenschrumpf eines ELO (50 Ma%) / DGEBA (50 Ma%)-Copolymers wurde durch Volumendilatometrie bestimmt (Abb. 3.1.21). Die Härtung erfolgte durch UV-Bestrahlung mit 3 Ma% UV9390c als Initiator. Aus dem ermittelten spezifischen Volumen vor und nach der Härtung ergibt sich ein Volumenschrumpf von 1,7%, was einen ziemlich niedrigen Wert für ein Reinharz darstellt.

3.2 Elektronenstrahlhärtung von Harzen und Compositen mit acryliertem Lein- und Sojaöl

3.2.1 Einleitung

Acryliertes Leinöl (ALO) und acryliertes Sojaöl (ASO) sind transparente gelbe Flüssigkeiten. Die verwendeten Harze auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind allesamt kommerziell erhältlich. Die verwendeten ALO sind Mercryl LS und Mercryl LT von Hobum Oleochemicals, das ASO ist Photomer 3005 F der Firma Cognis. Der Unterschied zwischen Mercryl LS und Mercryl LT besteht darin, dass letzteres neben dem ALO noch 25 Ma% Trimethylolpropantriacyrat (TMPA) enthält (Abb. 3.2.1).

ALO enthält aufgrund der höheren Anzahl an funktionalisierbaren Doppelbindungen mehr Acrylatgruppen als ASO. Eine genaue Angabe des Acrylatanteils von Seiten der Hersteller liegt allerdings nicht vor.

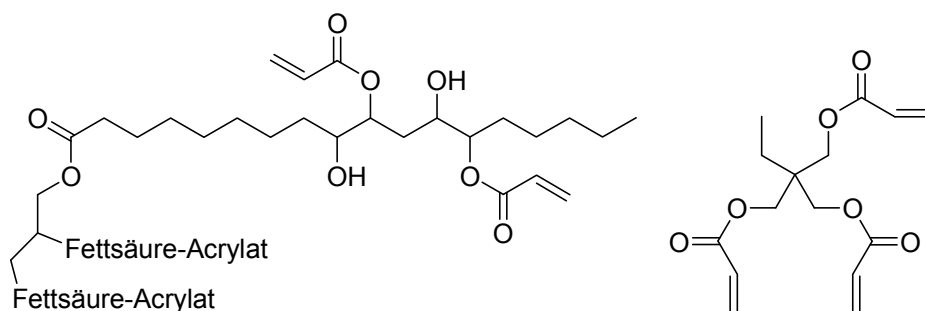


Abb. 3.2.1: Strukturen eines acrylierten Pflanzenöls mit einem acrylierten Linolsäurerest und von Trimethylolpropantriacyrat (TMPA).

Der große Vorteil der Elektronenstrahlhärtung von Acrylatharzen besteht darin, dass für den Start der radikalischen Polymerisation kein Initiator benötigt wird. Aus diesem Grund besitzt das Ausgangsharz bei Lagerung unter Lichtausschluss und niedriger Temperaturen eine praktisch unbegrenzte Lagerstabilität. Direkte Sonneneinstrahlung ist jedoch zu vermeiden, da ALO-Harze sonst innerhalb von wenigen Tagen gelieren können.

Im Vergleich zur kationischen ringöffnenden Polymerisation verläuft die radikalische Polymerisation wesentlich schneller. Hierdurch ist die Dunkelreaktion nach wesentlich kürzerer Zeit abgeschlossen und das Material kann direkt nach der Bestrahlung

weiterverarbeitet werden. Um sicherzustellen, dass sämtliche Reaktionen vollständig abgeschlossen sind, wurden analog zur Vorgehensweise bei ELO-Harzen sämtliche Messungen erst nach 24-stündigem Lagern bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der radikalischen Polymerisation führt die Anwesenheit von Luftsauerstoff zu einer Inhibierung der Polymerisationsreaktion. Aus diesem Grund ist bei der Härtung von Filmen eine möglichst niedrige Sauerstoffkonzentration durch Spülen der Elektronenstrahlanlage mit Stickstoff entscheidend für den Umsatz an der Oberfläche. Bei der Herstellung der Bulkproben war dies nicht möglich, wodurch sich mehr oder weniger klebrige Oberflächen der Probekörper ergaben.

3.2.2 Bestimmung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Strahlungs-dosis

Um die optimale Strahlungs-dosis für die Härtung von ALO-Harzen zu ermitteln, wurden 100 µm dicke Filme aus Mercryl LT auf Glasplatten mit unterschiedlichen Strahlungs-dosen gehärtet. Nach einer anschließenden 24-stündigen Lagerung bei Raumtemperatur wurde jeweils der Umsatz mittels Raman-Spektroskopie bestimmt (Tab. 3.2.1, Abb. 3.2.2 + 3.2.3). Charakteristisch für die Härtung von Acrylaten ist die Abnahme der Bande bei $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ C}=\text{C}$).⁸⁶

Bei geringen Strahlungs-dosen ist ein steiler Anstieg des Umsatzes mit der Strahlungs-dosis zu verzeichnen, der bis etwa 20 kGy anhält. Die dann eintretende Verringerung der Steigung ist mit der Abnahme der Beweglichkeit der Ketten bei zunehmendem Vernetzungs-grad zu erklären. Hierdurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die reaktiven Zentren einen Reaktionspartner finden. Zusätzlich entstehen bei einer höheren Strahlungs-dosis mehr Wasserstoff- und Kohlenstoffradikale an den Alkylketten des ALO, welche die radikalische Kettenreaktion durch Rekombination terminieren können.

Ergebnisse

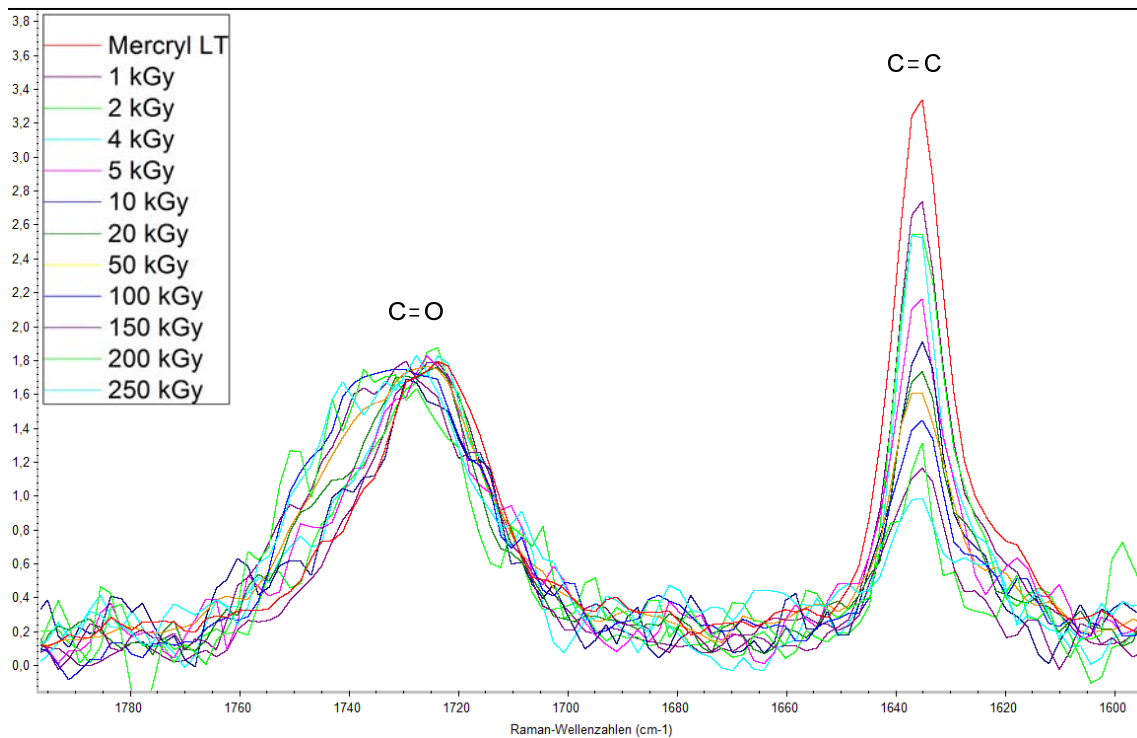


Abb. 3.2.2: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von Mercryl LT vor und nach der Elektronenstrahlhärtung mit unterschiedlichen Dosen.

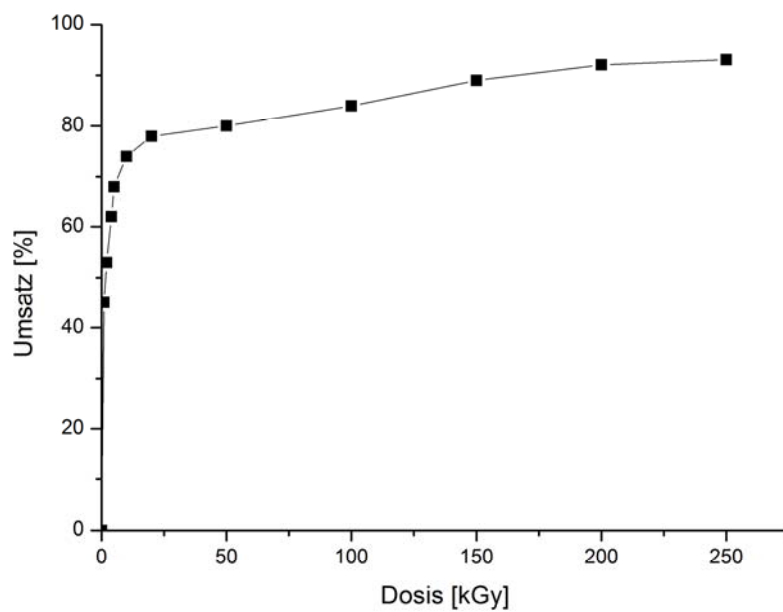


Abb. 3.2.3: Umsatz von Mercryl LT in Abhängigkeit von der Strahlungsdosis.

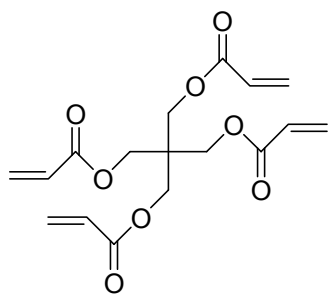
Sämtliche erhaltenen Filme waren klar und farblos. Nur die mit ein bzw. zwei kGy gehärteten Filme wiesen leicht klebrige Oberflächen auf, alle anderen waren klebfrei. Die mit einer Dosis von mindestens 200 kGy gehärteten Filme waren extrem spröde und brachen bereits bei geringsten Belastungen. Deshalb wurden alle weiteren Härtungen von ALO-Filmen mit einer Dosis von 150 kGy durchgeführt.

3.2.3 Optimierung der Glasübergangstemperatur der Harze mit acyliertem Soja- oder Leinöl

Aufgrund der anfangs besseren Verfügbarkeit wurden erste Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur mit ASO durchgeführt. Da reines ASO nach der Härtung des Films mit 150 kGy nur eine T_g von 36 °C aufwies, wurden diverse petrochemische Comonomere eingesetzt, um sie zu erhöhen (Abb. 3.2.4). Wie auch bei den ELO-Harzen wurde von den niedermolekularen polyfunktionellen Vernetzern eine Steigerung des Vernetzungsgrades und von den Bisphenol A-Derivaten eine Verminderung der Kettenbeweglichkeit erwartet. 1,6-Hexandioldiacrylat (HDA) wurde als Reaktivverdünner eingesetzt, um die Verarbeitung von hochviskosen Harzmischungen zu erleichtern.

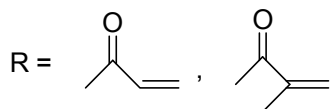
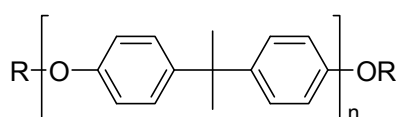
Sämtliche Harze ergaben klare, farblose, klebfreie Filme und alle petrochemischen Additive bewirken eine Steigerung der T_g (Tab. 3.2.1). Größere Mengen Pentaerythrittetraacrylat (PETA) und Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPEPHA) bewirkten allerdings eine Versprödung der Filme. Die Probe mit 30 Ma% PETA (EB-57) war so brüchig, dass eine DMA-Messung nicht möglich war.

Pentaerythritetraacrylat (PETA)

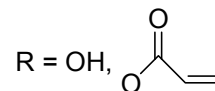
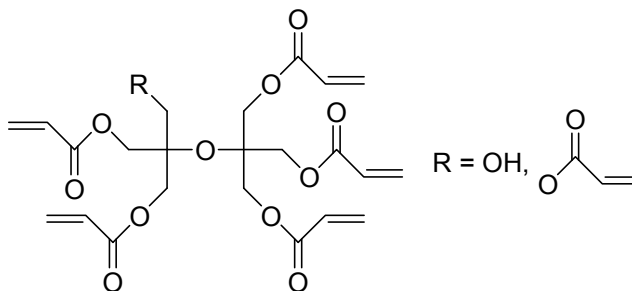


Ebecryl 600 (Acrylat)

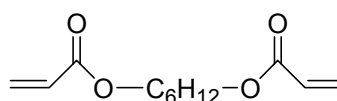
Ebecryl 610 (Methacrylat)



Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPEPHA)



1,6-Hexandioldiacrylat (HDA)



SR348C

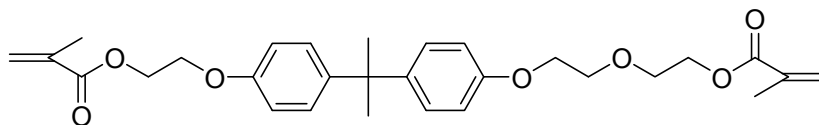


Abb. 3.2.4: Strukturen der eingesetzten petrochemischen Comonomere.

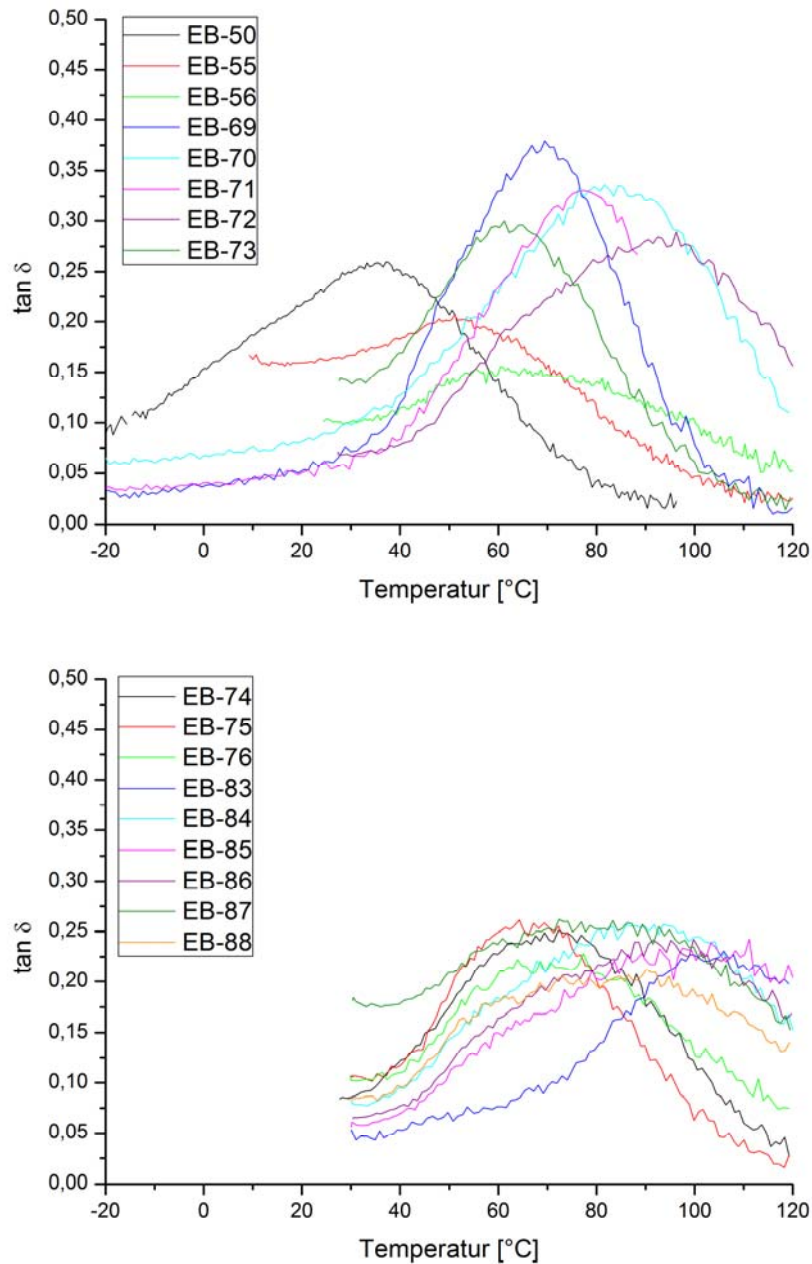
Ebecryl 610 erzielte von allen Comonomeren die höchste Steigerung der T_g . Die besseren thermomechanischen Eigenschaften gegenüber Ebecryl 600 lassen sich dadurch erklären, dass die Methylgruppe der Methacrylate die Beweglichkeit der Polymerketten im Vergleich zu den Acrylaten einschränkt. Bei den niedermolekularen Vernetzern führte DPEPHA aufgrund seiner höheren Anzahl reaktiver Gruppen zu leicht höheren T_g als PETA.

Ergebnisse

Tab. 3.2.1: T_g elektronenstrahlgehärteter Filme aus ASO und ASO-Copolymeren.

Proben- nummer	Comonomer(e)	Anteil	Produkt	T _g [°C]
		Comonomer* [Ma%]		
EB-50	kein	0	klarer, farbloser Film	36
EB-55	PETA	10	s. EB-50	52
EB-56	PETA	20	s. EB-50	64
EB-57	PETA	30	s. EB-50	n. b.
EB-69	Ebecryl 600/HDA	45/10	s. EB-50	69
EB-70	Ebecryl 610/HDA	45/10	s. EB-50	82
EB-71	Ebecryl 600/HDA	40/20	s. EB-50	77
EB-72	Ebecryl 610/HDA	40/20	s. EB-50	93
EB-73	Ebecryl 600/HDA	22,5/10	s. EB-50	63
EB-74	Ebecryl 610/HDA	22,5/10	s. EB-50	73
EB-75	Ebecryl 600/HDA	20/20	s. EB-50	66
EB-76	Ebecryl 610/HDA	20/20	s. EB-50	72
EB-83	Ebecryl 610/PETA	40/20	s. EB-50	101
EB-84	Ebecryl 610/PETA/HDA	40/10/10	s. EB-50	91
EB-85	Ebecryl 610/DPEPHA	40/20	s. EB-50	104
EB-86	Ebecryl 610/DPEPHA/HDA	40/10/10	s. EB-50	93
EB-87	Ebecryl 610/PETA	27/18	s. EB-50	82
EB-88	Ebecryl 610/DPEPHA	27/18	s. EB-50	83

*bezogen auf die Harzmasse



**Abb. 3.2.5 + 3.2.6: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) elektronenstrahl-
gehärteter ASO-Copolymere (s. Tab. 3.2.1).**

Die $\tan \delta$ -Kurven der ASO-Harze haben einen deutlich breiteren Verlauf als die der ELO-Harze. Wie bereits bei den Epoxidharzen beobachtet, führen die Bisphenol A-Derivate zu einer weiteren Verbreiterung. Speziell die Harze mit Ebecryl 610 wiesen einen großen Übergangsbereich auf. Dies lässt darauf schließen, dass das bei der Elektronenstrahlhärtung gebildete Polymernetzwerk inhomogen ist und Bereiche mit

Ergebnisse

unterschiedlichen Erweichungstemperaturen aufweist. Eine Nachhärtung, die beim zweiten Messlauf zu höheren T_g geführt hätte, war bei keiner Probe zu beobachten.

Da das Harz aus 40 Ma% ASO, 40 Ma% Ebecryl 610 und 20 Ma% DPEPHA die höchste Glasübergangstemperatur ergab, wurden analog Filme, die anstelle von ASO die Produkte Mercryl LT bzw. Mercryl LS enthalten, mit einer Dosis von 150 kGy elektronenstrahlgehärtet (Tab. 3.2.2 + Abb. 3.2.7).

Tab. 3.2.2: T_g elektronenstrahlgehärteter Filme mit ASO, Mercryl LT oder Mercryl LS zusammen mit 40 Ma% Ebecryl 610 und 20 Ma% DPEPHA.

Proben-nummer	acryliertes Pflanzenöl	Produkt	T_g [°C]
EB-85	ASO	klarer, farbloser Film	104
EB-102	Mercryl LT	klarer, farbloser Film	130
EB-103	Mercryl LS	klarer, farbloser Film	112

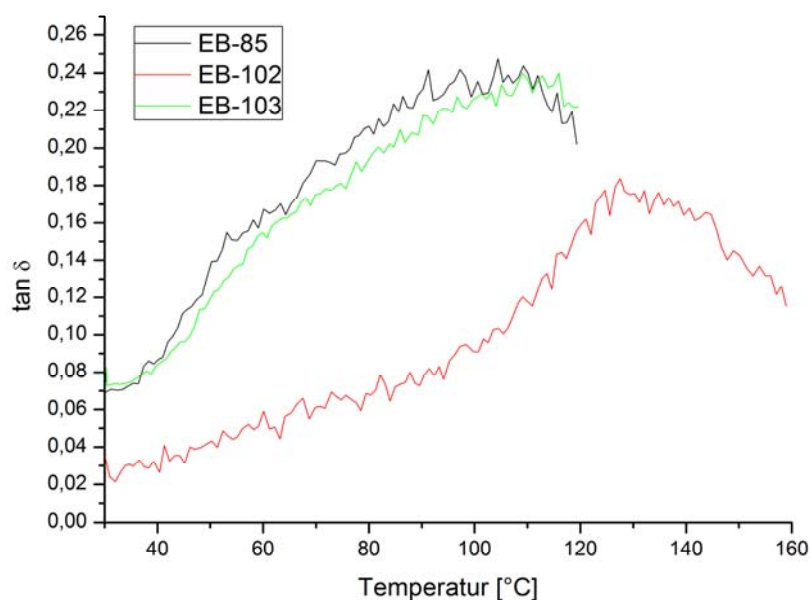


Abb. 3.2.7: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter ASO-, Mercryl LT- und Mercryl LS-Copolymere (s. Tab. 3.2.2).

Ergebnisse

Wie erwartet bewirkte die höhere Anzahl an Acrylatgruppen an den Fettsäureketten der ALO-Typen eine höhere Vernetzung und somit einen Anstieg der T_g . Zu einer noch deutlicheren Erhöhung führte der TMPA-Anteil in Mercryl LT. Der Film ist im Gegenzug allerdings auch spürbar brüchiger.

Ebecryl 610 bewirkte von allen untersuchten Comonomeren den stärksten Anstieg der T_g . Zusätzlich waren die erhaltenen Filme weniger brüchig als beim Einsatz der entsprechenden Menge niedermolekularer Vernetzer. Allerdings ist das Harz aufgrund seiner oligomeren Struktur sehr hochviskos (ca. 200 Pa·s bei 60 °C), was die Verarbeitbarkeit der Harzmischungen beeinträchtigen kann. Aus diesem Grund wurde nach einem alternativen Bisphenol A-methacrylatharz mit einer geringeren Viskosität gesucht. SR348C besitzt im Gegensatz zu Ebecryl 610 keine oligomere Struktur (Abb. 3.2.4) und weist aus diesem Grund eine niedrigere Viskosität auf (1,1 Pa·s bei 25 °C). Entsprechend sind auch die Harzmischungen mit Mercryl LT dünnflüssiger. Während ein Gemisch aus 80 Ma% ALO und 20 Ma% Ebecryl 610 eine Viskosität von 22 Pa·s bei 25 °C aufweist, beträgt sie bei 80 Ma% ALO und 20 Ma% SR348C nur 6,5 Pa·s.

Um den Einfluss der beiden Bisphenol A-Derivate auf die T_g zu vergleichen, wurden verschiedene Copolymere mit Mercryl LT hergestellt (Tab. 3.2.3 + Abb. 3.2.8).

Tab. 3.2.3: T_g elektronenstrahlgehärteter Filme von Mercryl LT-Copolymeren mit Ebecryl 610 bzw. SR348C.

Proben- nummer	Comonomer	Anteil	Produkt	T_g [°C]
		Comonomer [Ma%]		
EB-116	kein	0	klarer, farbloser Film	89
EB-117	Ebecryl 610	20	klarer, farbloser Film	95
EB-118	Ebecryl 610	50	klarer, farbloser Film	110
EB-187	SR348C	20	klarer, farbloser Film	98
EB-188	SR348C	50	klarer, farbloser Film	113

Ergebnisse

Die Filme mit SR348C wiesen eine geringfügig höhere T_g auf als diejenigen mit Ebecryl 610, allerdings sind sie auch brüchiger. Der Kurvenverlauf des $\tan \delta$ ist bei den Proben mit SR348C zudem noch flacher. Dies lässt auf eine starke Inhomogenität der Netzwerkstruktur schließen.

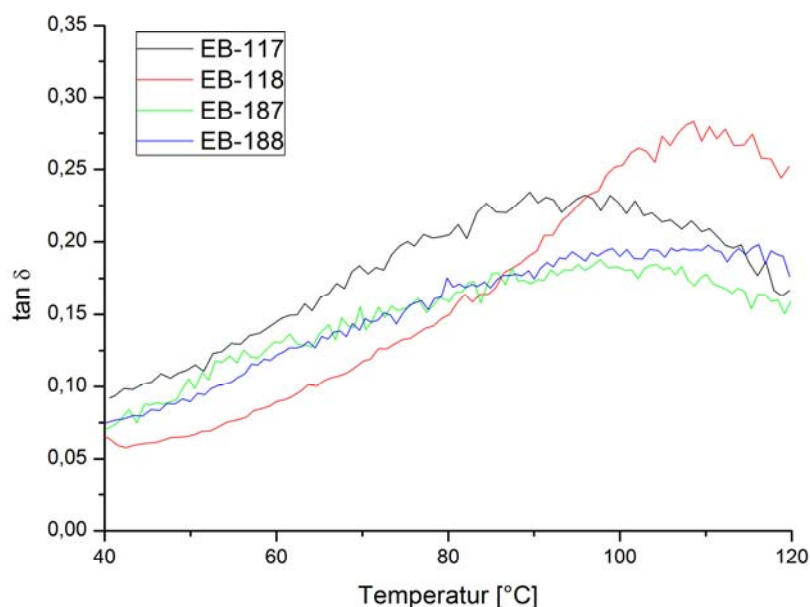


Abb. 3.2.8: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter Mercryl LT-Copolymere mit Ebecryl 610 bzw. SR348C (s. Tab. 3.2.3).

Im Speedmixer wurden, analog zu den ELO-Harzen, Bulkproben gemischt und unter Luftatmosphäre mit 132 kGy in Aluminiumformen gehärtet (Tab. 3.2.4). Aufgrund der Inhibierung durch Luftsauerstoff können an der Oberfläche des Probekörpers keine hochvernetzten Strukturen ausgebildet werden. Aus diesem Grund wies die Oberseite eine dünne, leicht klebrige Schicht auf.

Sämtliche Harzmischungen ergaben klare gelbe Probekörper, die keine starke Haftung an den Aluminiumformen zeigen und leicht entformbar waren. Reine ASO-Proben hatten deutliche Risse (Abb. 3.2.9). Diese sind auf Spannungen zurückzuführen, die bei der Polymerisation entstehen.

Ergebnisse

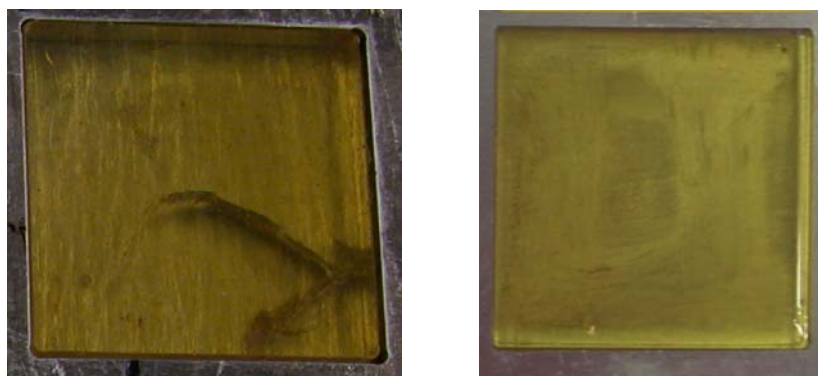


Abb. 3.2.9: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben von ASO (BGS-8) und Mercryl LT (BGS-16).

Tab. 3.2.4: T_g elektronenstrahlgehärteter Bulkproben mit acrylierten Pflanzenölen.

Proben-nummer	acryliertes Pflanzenöl	Comonomer(e)	Anteil	Produkt	T_g [°C]
			Comonomer [Ma%]		
BGS-8	ASO	kein	0	klar, gelb	39
BGS-16	Mercryl LT	kein	0	s. BGS-8	90
BGS-23	ASO	Ebecryl 610	50	klar, hellgelb	119
BGS-18	Mercryl LT	Ebecryl 610	50	s. BGS-8	158
BGS-22	Mercryl LS	Ebecryl 610	50	s. BGS-8	118
BGS-20	Mercryl LT	Ebecryl 610/DPEPHA	19/5	s. BGS-8	124
BGS-26	Mercryl LT	Ebecryl 610	20	s. BGS-8	131
BGS-28	Mercryl LT	SR348C	20	s. BGS-8	117

Die Bulkproben zeigten bei Copolymeren von ALO bzw. ASO mit Ebecryl 610 (EB-22/EB-23) kaum einen Unterschied bezüglich der T_g . Der TMPA-Anteil in Mercryl LT bewirkt hingegen einen immensen Anstieg der Glasübergangstemperatur von ca. 40 K. Im Gegensatz zu den Filmproben bewirkt Ebecryl 610 eine etwas höhere T_g als SR348C. Bei der DMA-Messung (Abb. 3.2.10) ist auffällig, dass Proben ohne petrochemisches Comonomer (BGS-8) bzw. mit einem hohem Anteil petrochemischer Comonomere (BGS-18, 22, 23) einen deutlich steileren Verlauf der $\tan \delta$ -Kurve aufweisen als die Proben, die nur 20-30 Ma% Comonomere enthalten. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei den letzteren Mischungsverhältnissen inhomogenere Netzwerke ausbilden.

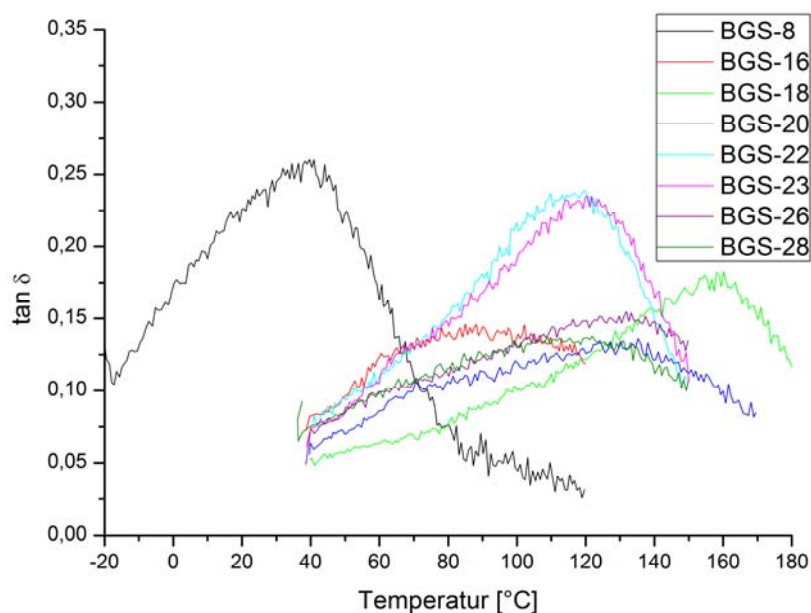


Abb. 3.2.10: $\tan \delta$ -Kurven (1. Messlauf) elektronenstrahlgehärteter Bulkproben mit acylierten Pflanzenölen (s. Tab 3.2.4).

Sämtliche Bulkproben besaßen eine deutlich höhere T_g als die entsprechenden Filme. Um zu untersuchen, inwiefern die bei der Bestrahlung entstehenden Temperaturen eine Rolle spielen, wurden Bulkproben in einer Teflonform gehärtet (Tab. 3.2.5). Da Teflon eine geringere Dichte als Aluminium hat, ist die durch die Form absorbierte Strahlungsenergie und somit auch deren Erwärmung geringer. Im Gegensatz zu einer gefüllten Aluminiumform, die sich auf 130 °C erhitzt, erwärmt sich die Teflonform nur auf 80 °C.

Es zeigte sich, dass die Proben in der Teflonform eine niedrigere Glasübergangstemperatur besitzen. Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der vorliegenden Temperatur bei der Bestrahlung und der T_g der Proben. Dies ist auf eine höhere Beweglichkeit der Ketten bei höheren Temperaturen zurückzuführen, wodurch reaktive Zentren schneller einen Reaktionspartner finden und eine höher vernetzte Struktur entsteht.

Ergebnisse

Tab. 3.2.5: T_g elektronenstrahlgehärteter Bulkproben in einer Aluminium- bzw. Teflonform.

Proben-nummer	acryliertes Pflanzenöl	Comonomer	Anteil Comonomer [Ma%]	Material der Probekörperform	T_g [°C]
BGS-26	Mercryl LT	Ebecryl 610	20	Aluminium	131
BGS-28	Mercryl LT	SR348C	20	Aluminium	117
BGS-40	Mercryl LT	Ebecryl 610	20	Teflon	126
BGS-42	Mercryl LT	SR348C	20	Teflon	108

Als Vergleich zur Elektronenstrahlhärtung wurde eine Bulkprobe aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% Ebecryl 610 mit 2 Ma% Dibenzoylperoxid als Initiator unter Luftatmosphäre thermisch gehärtet (Temperaturverlauf: 5 h 70 °C, 16 h 80 °C, 3 h 120 °C). An der Oberkante wies die klare, gelbe Platte aufgrund der Sauerstoffinhibierung einen dünnen flüssigen Film auf. Die thermisch gehärtete Probe war optisch mit der elektronenstrahlgehärteten Probe quasi identisch, hatte aber mit nur 82 °C eine deutlich niedrigere T_g . Versuche die Platte in einem kürzeren Zeitraum zu härten (2 h 70 °C, 2 h 90 °C, 2 h 120 °C) führten zu großen Rissen im Material.

Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe petrochemischer Comonomere die T_g von ASO und ALO-Copolymeren deutlich gesteigert werden kann. Außerdem wurde nachgewiesen, dass mit der Elektronenstrahlhärtung auch deutlich höhere Glasübergangstemperaturen erzielt werden können als mit der thermischen Härtung. Es ist ein möglichst hoher Anteil an nachwachsenden Rohstoffen erwünscht und Mercryl LT konnte mit 20 Ma% Ebecryl 610 bzw. SR348C bei Bulkproben einen T_g deutlich über 100 °C erzielen. Da sich SR348C dank seiner niedrigeren Viskosität positiv auf die Verarbeitbarkeit auswirkt, wurden alle weiteren Versuche mit einer Mischung aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C als Basisharz durchgeführt.

3.2.4 Toughening der Harze mit acryliertem Leinöl

Die bisher untersuchten Harze auf Basis von ALO waren sehr spröde (Tab. 3.2.6 + Abb. 3.2.11). Es zeigte sich, dass die petrochemischen Comonomere einen positiven Einfluss auf die Bruchzähigkeit des Materials haben.

Tab. 3.2.6: K_{1c} -Werte elektronenstrahlgehärteter Bulkproben mit acrylierten Pflanzenölen.

Proben-nummer	acryliertes Pflanzenöl	Comonomer(e)	Anteil	Dosis [kGy]	K_{1c} [MN/m ^{3/2}]
			Comonomer [Ma%]		
BGS-8	ASO	kein	0	132	0,15
BGS-16	Mercryl LT	kein	0	132	0,28
BGS-23	ASO	Ebecryl 610	50	132	0,37
BGS-18	Mercryl LT	Ebecryl 610	50	132	0,39
BGS-22	Mercryl LS	Ebecryl 610	50	132	0,40
BGS-20	Mercryl LT	Ebecryl 610/DPEPHA	19/5	132	0,33
BGS-26	Mercryl LT	Ebecryl 610	20	132	0,30
BGS-28	Mercryl LT	SR348C	20	132	0,31

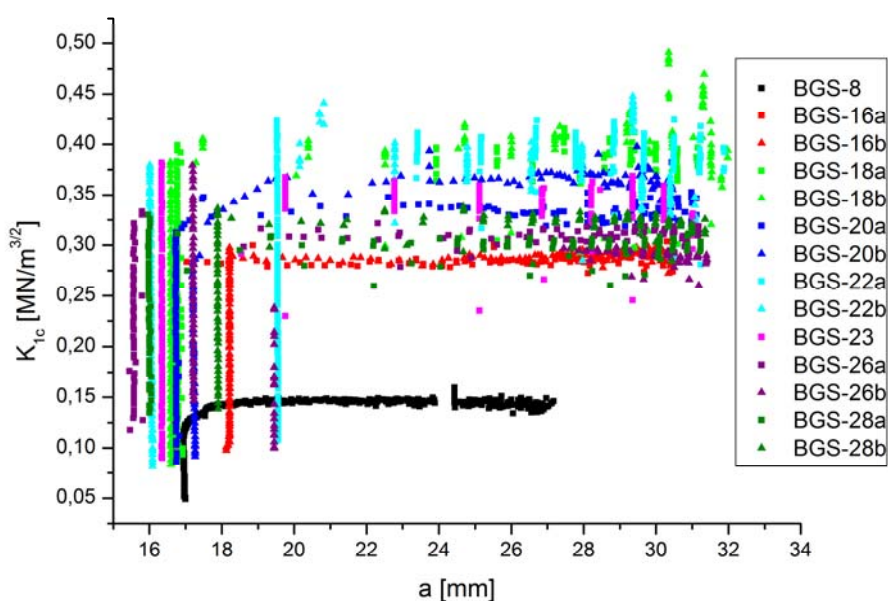


Abb. 3.2.11: OCT-Kurven von ALO- und ASO-Harzen (s. Tab. 3.2.6).

Proben mit einem hohen Ebecryl 610-Gehalt (BGS-18, 22 und 23) wiesen einen ausgeprägten stick-slip-Mechanismus auf. Dies lässt sich wie auch bei den ELO-Harzen damit erklären, dass die Bisphenol A-Strukturen besser in der Lage sind, Energie zu dissipieren als die ALO-Strukturen.

Um die Bruchzähigkeit der ALO-Harze zu verbessern, wurden zahlreiche flüssige und wachsartige Additive sowie gelöste Thermoplaste in Bulkproben untersucht, die mit einer Strahlungsdosis von 132 kGy gehärtet wurden (Tab. 3.2.7). Als Basisharz wurde eine Mischung aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C verwendet.

Die Additive müssen kompatibel mit dem Basisharz sein, damit es nicht zu einer Entmischung der Harzformulierung kommt. Während der Härtung soll jedoch eine Phasenseparation stattfinden, welche zur Ausbildung von Elastomer- bzw. Thermoplast-Domänen innerhalb des Duromernetzwerks führt. Diese Domänen sind in der Lage, die Energie von Rissspitzen, die auf sie treffen, zu dissipieren und somit die Bruchzähigkeit des Materials zu erhöhen.

Es wurden jeweils 20 Ma% Toughener eingesetzt, um einen möglichst deutlichen Einfluss der Additive auf die Bruchzähigkeit beobachten zu können. Dies führte in manchen Fällen allerdings zu einem so starken Anstieg der Viskosität des Harzgemischs, dass eine gute Verarbeitbarkeit nicht mehr gewährleistet war, weshalb nur ein Anteil von 10 Ma% verwendet werden konnte.

Hycar 1300x13 und Hycar 1300x31 sind CTBN-Kautschuke (Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Rubber, Abb. 3.2.12). Ihr Einsatz soll zur Ausbildung phasenseparierter Elastomer-Domänen führen.

Die beiden Produkte unterscheiden sich im Acrylnitril-Anteil, der bei Hycar 1300x13 26% und bei Hycar 1300x31 10% beträgt. Die mittlere Molmasse liegt bei $M_n = 3800$ g/mol bzw. $M_n = 3150$ g/mol.

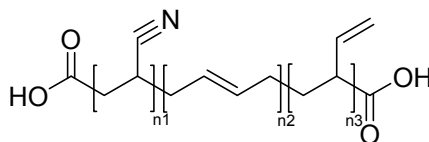


Abb. 3.2.12: Struktur der verwendeten CTBN-Kautschuke.

Ergebnisse

Tab. 3.2.7: K_{1c} -Werte und T_g elektronenstrahlgehärteter ALO-Harze mit flüssigen, wachsartigen oder thermoplastischen Toughenern.

Proben-nummer	Toughener	Anteil Toughener* [Ma%]	Produkt**	K_{1c} [MN/m ^{3/2}]	T_g [°C]
BGS-28	kein	0	klar, gelb	0,31	117
BGS-29	Hycar 1300x13	10	leicht opak, hellbraun	0,35	103
BGS-30	Hycar 1300x31	10	leicht opak, gelb	0,30	109
BGS-59	Desmophen P2586	10	opak, gelb	0,35	96
BGS-60	Desmophen C2200	10	leicht opak, gelb	0,33	106
BGS-61	methacryliertes Desmophen P2586	10	klar, gelb	0,31	108
BGS-62	methacryliertes Desmophen C2200	10	klar, gelb	0,30	105
BGS-67	methacryliertes Pripol 2033	20	klar, gelb	0,34	109
BGS-68	methacryliertes Priplast 1837	20	klar, gelb	0,29	92
BGS-69	methacryliertes Priplast 1838	20	opak, gelb	0,30	111
BGS-70	methacryliertes Priplast 3196	20	opak, gelb	0,30	112
BGS-71	WAX OH 350D	20	trüb, hellgelb	0,32	109
BGS-72	Plexiglas ZK20	10	leicht opak, gelb	0,29	88
BGS-74	Rokracure VP5535	20	klar, gelb	0,40	102
BGS-77	Genomer 4215	20	klar, gelb	0,36	98
BGS-78	Genomer 4267	20	klar, gelb	0,35	104

*bezogen auf die Gesamtharzmasse inkl. Toughener

**sämtliche Proben weisen eine leicht klebrige Oberfläche aufgrund der Sauerstoffinhibierung auf

Die Viskosität beider CTBNs ist mit 500 Pa·s bzw. 60 Pa·s bei 27 °C außerordentlich hoch, was die Verarbeitbarkeit der Harzmischungen deutlich negativ beeinflusst. Eine gute Vermischung der Harzformulierung mit dem Speedmixer war dennoch möglich. Nach der Elektronenbestrahlung erhält man einen hellbraunen bzw. einen gelben Probekörper, die beide leicht opak sind (Abb. 3.2.13). Dies ist ein Indiz dafür, dass ein mehrphasiges System vorliegt, welches Elastomer-Domänen enthält.

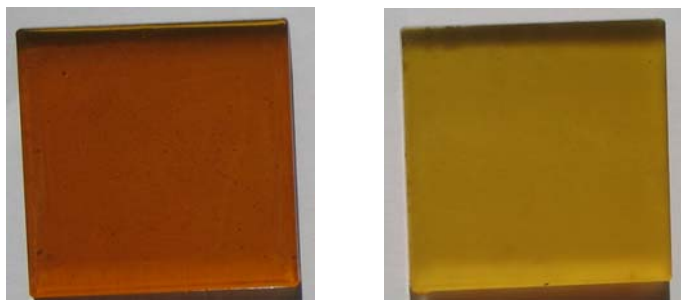


Abb. 3.2.13: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben mit Hycar 1300x13 bzw. Hycar 1300x31.

Bei Desmophen P2586 und Desmophen C2200 handelt es sich um hydroxylterminierte lineare aliphatische Polycarbonate mit einer Molmasse von ca. 1000 g/mol bzw. ca. 2000 g/mol (Abb. 3.2.14). Die beiden Produkte sollten zur Ausbildung von Thermoplast-Domänen im Harz führen.

Bei Raumtemperatur weisen die Feststoffe eine wachsartige Konsistenz auf, wobei Desmophen C2200 aufgrund der höheren Molmasse deutlich härter ist. Um eine gute Verteilung im Harz zu erreichen wurden die Polycarbonate aufgeschmolzen und bei 60 °C mit dem Basisharz vermischt. Die Viskosität des Harzgemischs war nach dem Abkühlen für die weitere Verarbeitung unproblematisch.

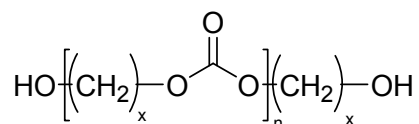


Abb. 3.2.14: Struktur der verwendeten aliphatischen Polycarbonate.

Um die Kompatibilität mit dem Basisharz zu verbessern und eine kovalente Anbindung zu ermöglichen, wurden die Polycarbonate mit Methacrylsäure-(2-isocyanatoethylester) (MIEE) umgesetzt (Abb. 3.2.15). Das hydroxylterminierte aliphatische Polycarbonat wurde hierfür mit je einem Äquivalent MIEE pro Hydroxylgruppe des Polycarbonats auf 70 °C unter Inertatmosphäre erhitzt und der Umsatz des Isocyanats anhand seiner charakteristischen Bande bei $\tilde{\nu} = 2265 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{ N}=\text{C}=\text{O}$) im IR verfolgt.⁸⁶ Die Reaktion war nach 2 h abgeschlossen und es wurde ein farbloses, wachsartiges Produkt erhalten.

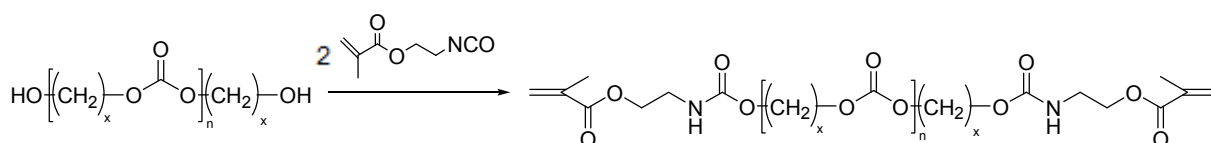


Abb. 3.2.15: Methacrylatmodifizierung eines hydroxylterminierten aliphatischen Polycarbonats.

Ergebnisse

Die bessere Löslichkeit der methacrylierten Polycarbonate machte sich dadurch bemerkbar, dass ihre Verwendung als Additiv klare Probekörper ergab, wohingegen die Probekörper mit den unmodifizierten Polycarbonaten trüb waren (Abb. 3.2.16). Bei der Probe mit Desmophen P2586 waren zudem leichte Schlieren zu erkennen, was ein weiteres Indiz für eine schlechte Mischbarkeit der Komponenten ist. Bei den klaren Probekörpern hat demnach keine Phasenseparation stattgefunden und es ist somit in diesen Fällen auch nicht mit einer Verbesserung der Bruchzähigkeit zu rechnen.

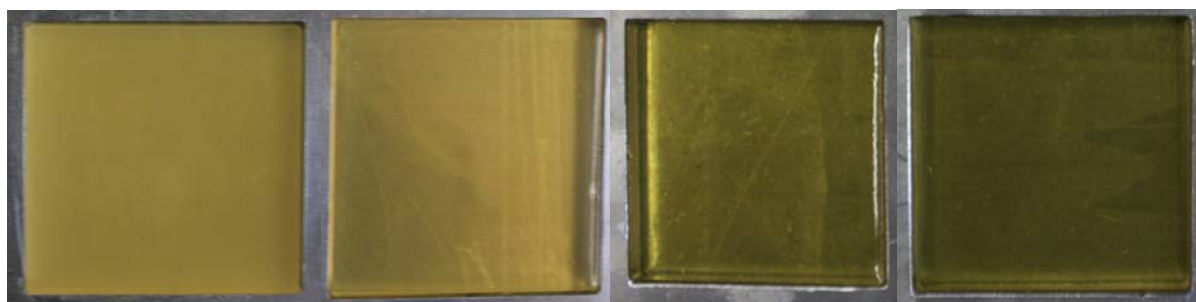


Abb. 3.2.16: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben mit unmodifizierten und methacrylatmodifizierten Polycarbonaten (BGS-59, 60, 61 und 62, s. Tab. 3.2.7).

Die flüssigen Additive Pripol 2033, Priplast 1837, Priplast 1838 und Priplast 3196 basieren auf oleochemischen Dimeren, die durch eine Ringschlussreaktion zwischen zwei ungesättigten Fettsäuren dargestellt werden. Bei Pripol 2033 handelt es sich um ein Dimerdiol mit einer mittleren Molmasse von 536 g/mol. Die anderen drei Produkte sind Polyesterdiole mit mittleren Molmassen von 1047 g/mol, 2036 g/mol und 3000 g/mol (Abb. 3.2.17). Es handelt sich bei allen Produkten, um Gemische mit unterschiedlichen aliphatischen Resten und verschiedenen Ringstrukturen.

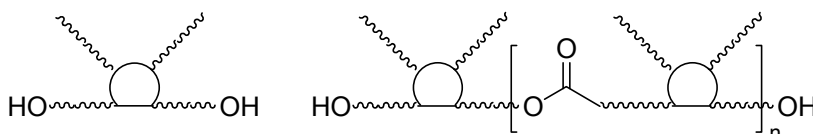


Abb. 3.2.17: Skizzierte Strukturen von Pripol 2033 (links), Priplast 1837, Priplast 1838 und Priplast 3196 (rechts).

Beim Einsatz als Additive stellte sich heraus, dass die Produkte trotz ihrer oleochemischen Herkunft nicht kompatibel sind mit den ALO-Harzen. Dies äußerte sich darin, dass die Dimer-Verbindungen als Tröpfchen auf dem restlichen Harz schwammen (Abb. 3.2.18). Die Inkompatibilität ist wahrscheinlich mit der starken Polarität des TMPA und der insgesamt hohen Konzentration an (Meth-)Acrylatgruppen im Harz zu erklären.



Abb. 3.2.18: ALO-Harz mit entmischem Priplast 3196 an der Oberfläche.

Um die Mischbarkeit zu verbessern, sollte analog zu den Polycarbonaten eine Methacrylatmodifizierung durchgeführt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass die Reaktivität der vorliegenden Polyole nicht ausreicht, um eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C führte nach 3 h zur Gelierung, vermutlich durch radikalische Polymerisation der Methacrylatgruppen.

Aus diesem Grund wurde 1 mol-% (bezogen auf MIEE) 4-(1-PyrrolidinyI)-pyridin als Katalysator eingesetzt. Hiermit war eine vollständige Umsetzung durch Erwärmen auf 50 °C für 30 min und anschließend 70 °C für 60 min möglich. Das methacrylat-funktionalisierte Pripol 2033 wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die acrylierten Polyesterdiole sind gelbe Flüssigkeiten, wobei das methacrylatfunktionalisierte Priplast 3196 eine hohe Viskosität aufweist.

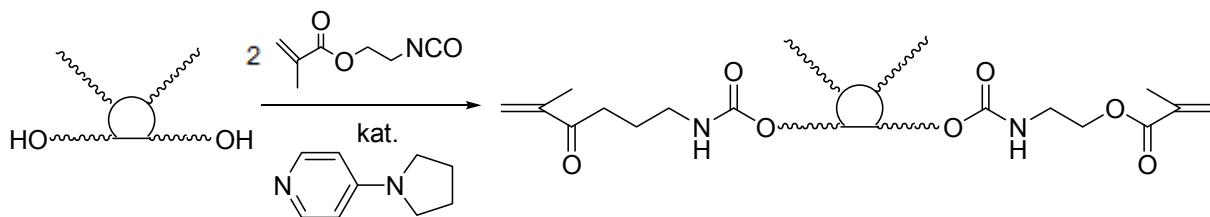


Abb. 3.2.19: Methacrylatmodifizierung von Pripol 2033.

Das methacrylatmodifizierte Dimerdiol bzw. die methacrylatmodifizierten Polyesterdiole zeigten keine Entmischungstendenz beim Einsatz als Additive in ALO-Harzen. Methacryliertes Pripol 2033 und Priplast 1837 ergaben klare Probekörper, wohingegen methacryliertes Priplast 1838 und Priplast 3196 zu trüben Probekörpern führten (Abb.3.2.20). Dies ist durch den geringeren Volumenanteil der Methacrylatgruppen am Gesamtmolekül und der damit verbundenen schlechteren Mischbarkeit zu erklären.

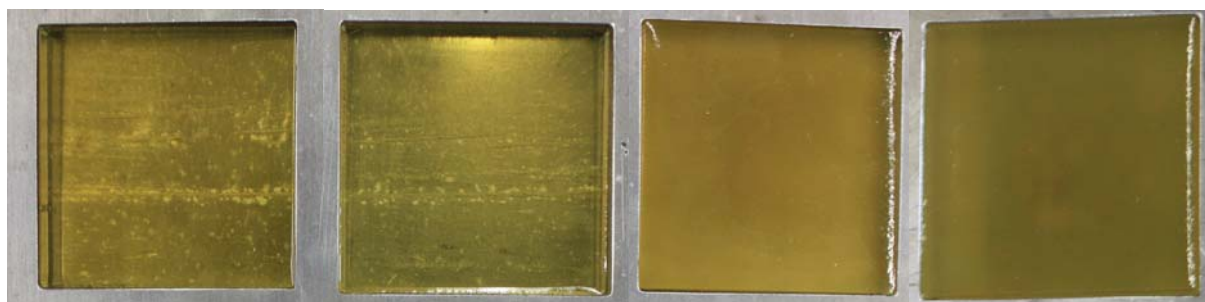


Abb. 3.2.20: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben mit methacrylatmodifiziertem Pripol 2033, Priplast 1837, Priplast 1838 und Priplast 3196 (BGS-67, 68, 69 und 70, s. Tab. 3.2.7).

WAX OH 350D ist ein wachsartiges farbloses Carbinol-terminiertes ABA-Blockcopolymer mit zwei Polydimethylsiloxan-Blöcken und einem Polycaprolacton-Block. Analog zu den Polycarbonaten wurde es aufgeschmolzen und bei 60 °C mit dem Harz gemischt. Die Viskosität des Gemischs nach Abkühlen auf Raumtemperatur war für die weitere Verarbeitung unproblematisch. Nach der Elektronenstrahlhärtung liegt ein trüber, leicht gelblicher Probekörper vor (Abb. 3.2.21).

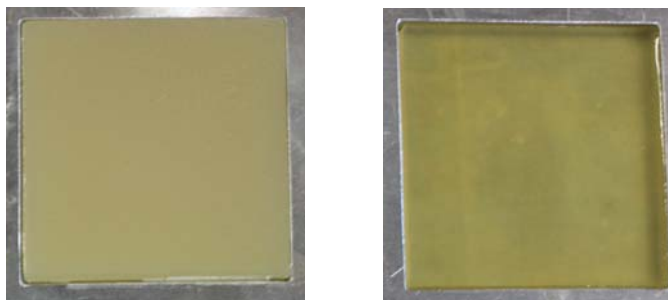


Abb. 3.2.21: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben mit WAX OH 350D bzw. Plexiglas ZK20 (EB-71 und EB-72, s. Tab. 3.2.7).

Als weiterer Thermoplast wurde Plexiglas ZK20 untersucht, ein Polymethylmethacrylat mit einer T_g von 112 °C (Abb. 3.2.22). Um es homogen in das Harz einzubringen, wurde eine 10%ige Lösung in Aceton hergestellt. Nach dem Vermischen mit dem Harz wurde das Aceton im Vakuum bei 60 °C entfernt. Die Harzmischung war leicht gelartig, aber noch fließfähig. Nach der Elektronenstrahlhärtung erhält man einen leicht opaken, gelben Probekörper (Abb. 3.2.21).

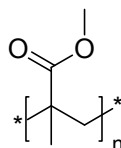


Abb. 3.2.22: Struktur von Polymethylmethacrylat.

Udel P-1800 ist ein Polyethersulfon mit einer T_g von 185 °C (Abb. 3.2.23). Es stellte sich allerdings heraus, dass bei Zugabe einer 20%igen Lösung in Tetrahydrofuran zum ALO-Harz, der Thermoplast sofort ausfällt und fest wird, da er nicht im Harz löslich ist.

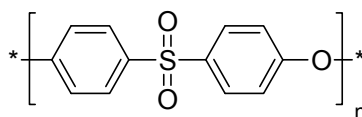


Abb. 3.2.23: Struktur eines Polyethersulfons.

Rokracure VP 5535 ist eine 60%ige Lösung eines hochmolekularen, linearen Urethanharzes in Dipropylenglykoldiacrylat. Genomer 4215 und Genomer 4267 sind beides lineare, aliphatische Urethanacrylate. Als Additiv im ALO-Harz führten alle drei Produkte nach der Elektronenstrahlhärtung zu klaren gelben Probekörpern.

Ergebnisse

Sämtliche flüssigen, wachsartigen und thermoplastischen Toughener waren nicht in der Lage, die Bruchzähigkeit des Basisharzes deutlich zu steigern (Abb. 3.2.24 + 3.2.25). Die Tatsache, dass einige Proben nach der Härtung opak sind, spricht dafür, dass in diesen Fällen eine Phasenseparation stattgefunden hat. Die elastomeren bzw. thermoplastischen Phasen tragen allerdings offensichtlich nicht entscheidend dazu bei, die Energie in den Spitzen der sich ausbreitenden Mikrorisse zu dissipieren.

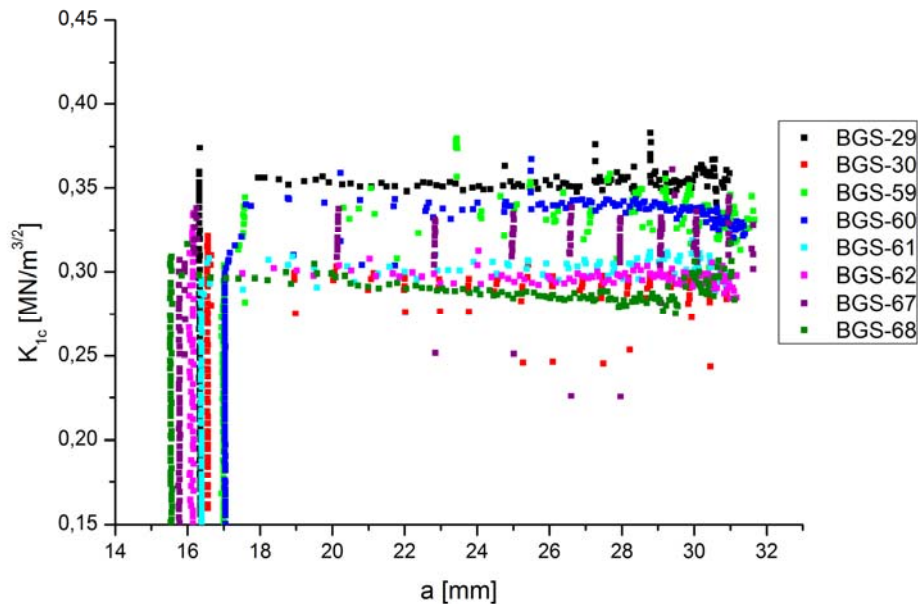


Abb. 3.2.24: OCT-Kurven von ALO-Harzen mit Toughenern (s. Tab 3.2.7).

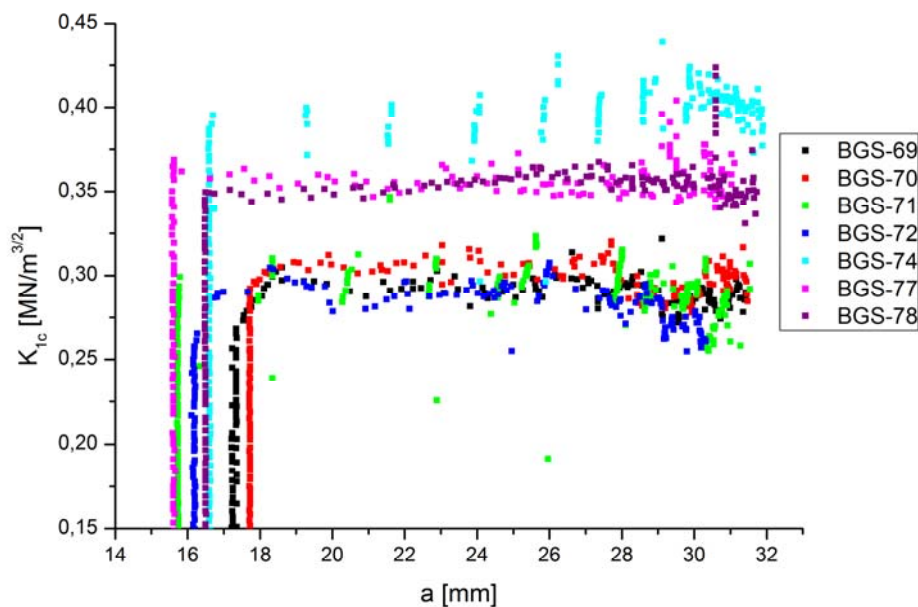


Abb. 3.2.25: OCT-Kurven von ALO-Harzen mit Toughenern (s. Tab 3.2.7).

Ergebnisse

Tab. 3.2.8: K_{1c}-Werte und T_g elektronenstrahlgehärteter ALO-Harze mit Füllstoffen.

Proben- nummer	Füllstoff(e)	Anteil Füllstoff* [Ma%]	Produkt**	K _{1c} [MN/m ^{3/2}]	T _g [°C]
BGS-28	kein	0	klar, gelb	0,31	117
BGS-79	Genioperl P52	10	grau, trüb	0,33	121
BGS-80	Genioperl P52	15	grau, trüb	0,35	120
BGS-81	Glass Bubbles S60	20	hellgrau, trüb	0,37	109
BGS-83	Martinal ON 901	40	grau, trüb	0,57	113
BGS-84	Martinal ON 904	40	beige, trüb	0,75	110
BGS-85	Martinal ON 908	40	beige, trüb	0,69	115
BGS-86	Martinal ON 921	40	dunkelbeige, trüb	0,65	113
BGS-87	PNP 14	40	dunkelbeige, trüb	0,49	118
BGS-88	PNP 18	40	gelb, trüb; agglomerierte Partikel	n. b.	106
BGS-89	PNP 25	40	beige, trüb; agglomerierte Partikel	0,48	119
BGS-90	PNP 27	40	beige, trüb; agglomerierte Partikel	0,78	124
BGS-56	PNP 14/MK	25/15	beige, trüb; intensive Schlieren	0,49	125
BGS-57	PNP 14/MK	18/40	beige, trüb; intensive Schlieren	0,69	128
BGS-96	Martinal ON 908/MK	35/35	hellbeige, trüb; leichte Schlieren	0,74	120
BGS-101	PNP 14/Martinal ON 908	10/50	beige, trüb	0,75	123
BGS-102	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/40/10	grau, trüb	0,88	127
BGS-103	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/30/20	grau, trüb	0,81	123
BGS-104	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/20/30	grau, trüb; agglomerierte Partikel, intensive Schlieren	0,87	124
BGS-105	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/10/40	grau, trüb	0,81	123
BGS-106	PNP 14/MK	10/50	grau, trüb	0,80	120
BGS-107	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/35/20	grau, trüb	0,86	118
BGS-108	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/20/35	grau, trüb	0,84	122

*bezogen auf die Gesamtmasse von Harz und Füllstoff

**sämtliche Proben weisen eine leicht klebrige Oberfläche aufgrund der Sauerstoffinhibierung auf

Neben der unzureichenden Verbesserung der Bruchzähigkeit wirkten sämtliche Additive als Weichmacher und verursachten eine Absenkung der T_g des Materials gegenüber dem Basisharz. Aus diesem Grund wurde von einem weiteren Einsatz abgesehen.

Die bisher untersuchten Additive erbrachten nicht die gewünschte Steigerung der Bruchzähigkeit des Materials. Da auch anorganische Füllstoffe laut Literatur eine Erhöhung bewirken können, wurden diverse mikro- und nanoskalige Partikel untersucht (Tab. 3.2.8). Das Basisharz bestand wiederum aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C.

Um eine möglichst gute Verteilung der Füllstoffe und eine Aufspaltung der Nanopartikelagglomerate zu erreichen, wurden sämtliche Harzmischungen mit Genioperl P52, phosphorhaltigen Nanopartikeln (PNP) oder Mikrokorund (MK) mit einem Dispermaten 4 h lang bei 60 °C mit 4000 rpm dispergiert. Anschließend wurden die Formulierungen mit Hilfe des Speedmixers homogenisiert. Composite, die ausschließlich mit Glashohlkugeln oder Aluminiumhydroxid (Martinal ON 901, 904, 908 und 921) gefüllt waren, wurden nur mit dem Speedmixer gemischt.

Genioperl P52 sind Core-Shell-Partikel mit einer Polymethylmethacrylat-Schale und einem Silikonkern. Die Primärpartikelgröße liegt bei 120 – 150 nm. Der Einsatz als Füllstoff führte zu grauen, trüben Probekörpern. Beim Versuch die Partikel nur mit dem Speedmixer ins Harz einzumischen, waren deutliche Schlieren im Probekörper zu erkennen. Durch Verwendung des Dispermaten ließ sich ein Composit herstellen, das auch an der Bruchkante der OCT-Messung keine Inhomogenität aufweist (Abb. 3.2.27). Auf die Bruchzähigkeit haben die Core-Shell-Partikel nur geringen Einfluss. Die OCT-Kurven zeigen keinen kontinuierlichen Bruch, aber auch keinen ausgeprägten stick-slip-Mechanismus. (Abb. 3.2.26).

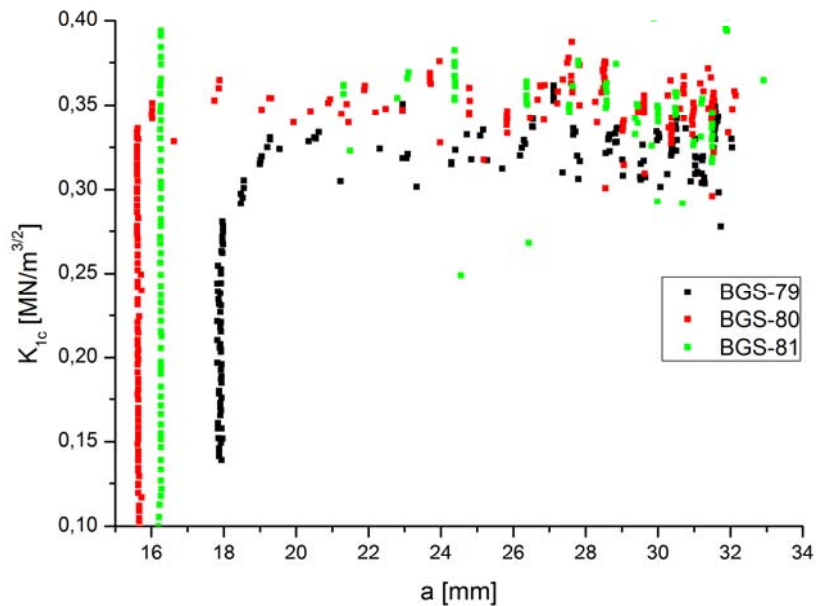


Abb. 3.2.26: OCT-Kurven von ALO-Compositen mit Genioperl P52 und Glass Bubbles S60 (s. Tab 3.2.8).

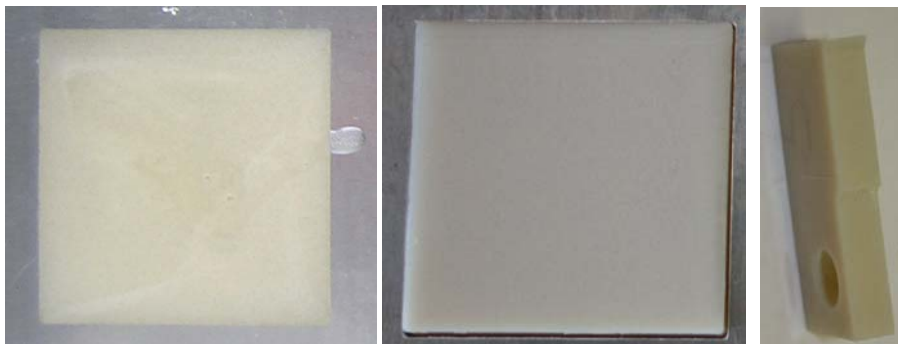


Abb. 3.2.27: Probekörper mit Genioperl P52; Mischung ohne Dispermat, Mischung mit Dispermat (BGS-80) und Bruchkante des OCT-Prüfkörpers (BGS-80).

Glashohlkugeln zeichnen sich durch eine hohe Stabilität bei geringer Dichte aus. Glas Bubbles S60 weisen eine Dichte von $\rho = 0,60 \text{ g/cm}^3$ und sind nicht organophil modifiziert. Composite mit den Glashohlkugeln als Füllstoff ergaben hellgraue, trübe Probekörper mit rauer Oberfläche. Die Bruchkante des OCT-Prüfkörpers zeigte keine Inhomogenität der Füllstoffverteilung (Abb. 3.2.28).

Der K_{1c} -Wert wurde durch die Hohlkugeln nur gering erhöht. Mitverantwortlich dürfte hierbei eine unzureichende Wechselwirkung zwischen Harz und Füllstoff sein.

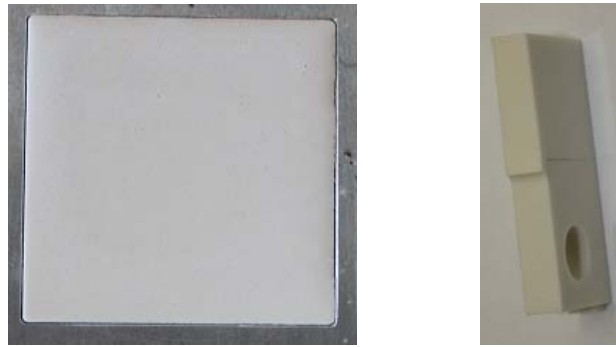


Abb. 3.2.28: Probekörper mit Glass Bubbles S60 (BGS-81) und Bruchkante des OCT-Prüfkörpers.

Aluminiumhydroxid (ATH) ist ein kostengünstiger Füllstoff, der hauptsächlich als Flammenschutzmittel eingesetzt wird, aber auch Einfluss auf die Bruchzähigkeit von Duromeren hat.⁶² Es wurden Produkte mit verschiedenen mittleren Korngrößen eingesetzt (Martinal ON 901: 1 μm , Martinal ON 904: 4 μm , Martinal ON 908: 8 μm , Martinal ON 921: 21 μm). Je geringer die Korngröße war, desto schwieriger war die Verarbeitung des entsprechenden Composites aufgrund der erhöhten Viskosität.

Inhomogenitäten im Harzgemisch äußerten sich bei den Proben mit Martinal ON 901 bzw. Martinal ON 908 durch leichte Schlierenbildung an der Oberfläche. An den Bruchkanten der OCT-Prüfkörper waren diese allerdings nicht festzustellen (Abb. 3.2.29). Bei der Probe mit Martinal ON 921 waren an der Bruchkante einzelne größere Partikelagglomerate zu beobachten.

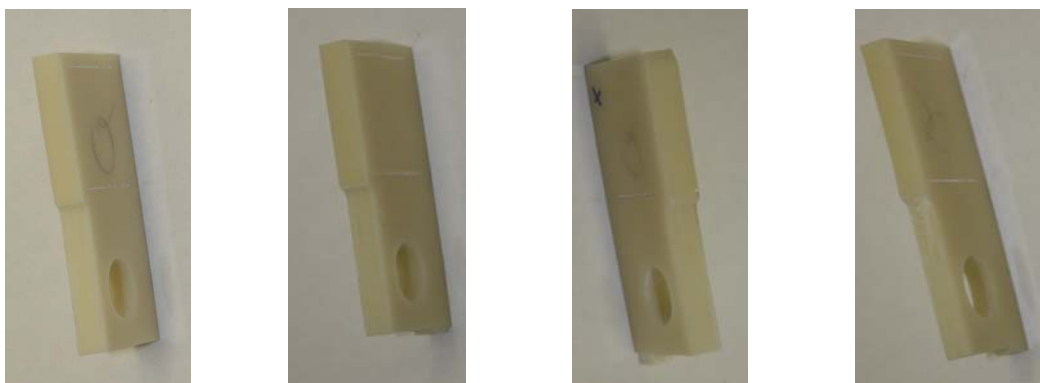


Abb. 3.2.29: Bruchkanten von OCT-Prüfkörpern der Proben mit Martinal ON 901, 904, 908 und 921 (BGS-83 – BGS-86).

Ergebnisse

Sämtliche Proben mit ATH wiesen eine beträchtliche Steigerung der Bruchzähigkeit gegenüber dem Basisharz auf (Abb. 3.2.30). Dies lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen der Matrix und dem Füllstoff schließen. Eine Anlagerung der polaren Ester- und Hydroxylgruppen des Matrixharzes an die Oberfläche des ionischen Füllstoffs ist hierfür die schlüssigste Erklärung.

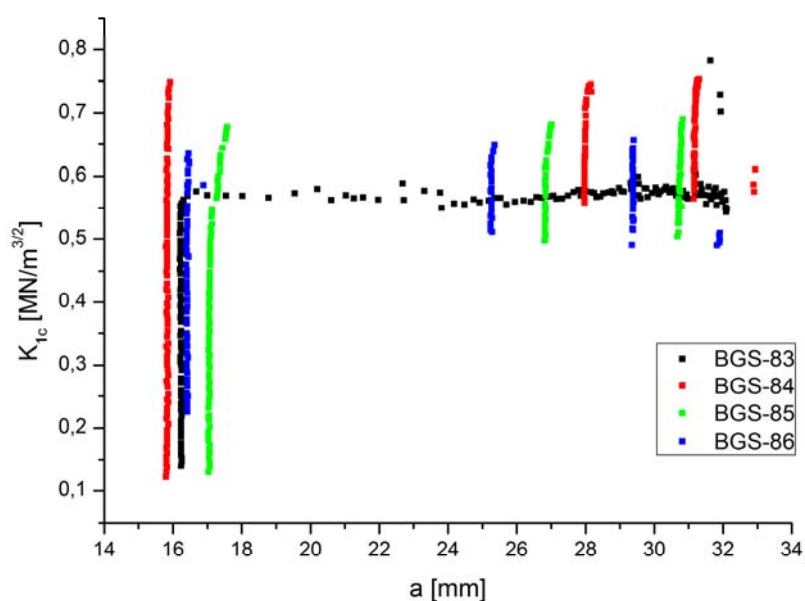


Abb. 3.2.30: OCT-Kurven von ALO-Compositen mit ATH (s. Tab. 3.2.8).

Überraschenderweise zeigte die Probe mit Martinal ON 901 ein kontinuierliches Bruchverhalten, wohingegen die anderen Proben einen sehr ausgeprägten stick-slip-Mechanismus zeigten. Dies dürfte damit zu erklären sein, dass es bei den Proben mit den größeren Partikeln eher zu einer lokalen Energiedissipation und damit zu einem höheren Spannungsaufbau kommt.

Zur Verbesserung der Brandeigenschaften des ALO-Harzes wurden unter anderem auch phosphorhaltige Nanopartikel (PNP) mit einem Phosphorgehalt von 14 Ma% (PNP 14), 18 Ma% (PNP 18), 25 Ma% (PNP 25) sowie 27 Ma% (PNP 27) untersucht. Um den Einfluss der Partikel auf die Bruchzähigkeit zu ermitteln, wurden auch mit diesen Füllstoffen OCT-Messungen durchgeführt (Abb. 3.2.31 + 3.2.32). Überraschenderweise waren hohe Füllstoffgehalte möglich, ohne dass die Viskosität der Nanocomposite so

Ergebnisse

stark anstieg, dass sie nicht mehr zu verarbeiten waren. Die Probe mit PNP 18 haftete im Gegensatz zu sämtlichen anderen Proben sehr gut an der Aluminiumform. Dies führte aufgrund des Volumenschrumpfs zur Ausbildung von Rissen, was eine Ermittlung des K_{1c} -Werts des Materials unmöglich machte.



Abb. 3.2.31: Bruchkanten von OCT-Prüfkörpern der Proben mit PNP 14, PNP 25 und PNP 27 (BGS-87, BGS-89, BGS 90).

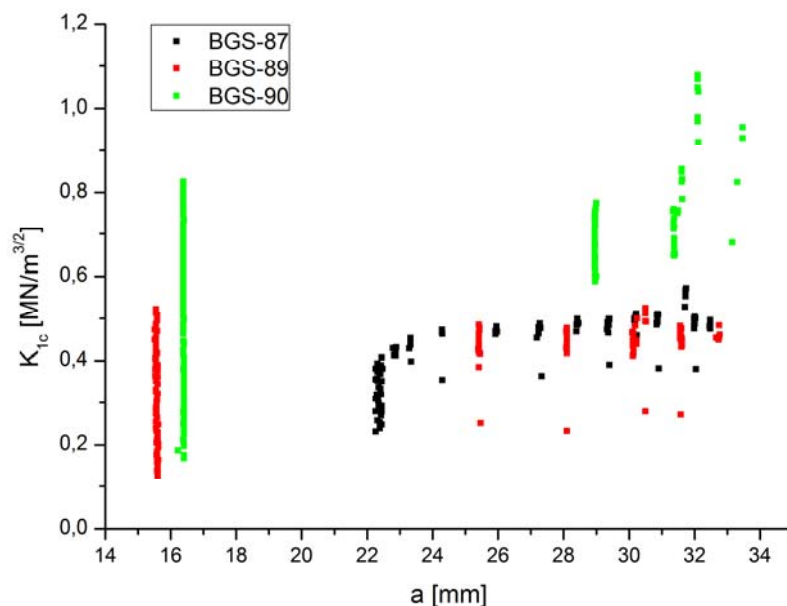


Abb. 3.2.32: OCT-Kurven von ALO-Harzen mit phosphorhaltigen Nanopartikeln (s. Tab 3.2.8).

Die Bruchkanten der Proben mit PNP 25 und PNP 27 wiesen trotz Verwendung des Dispermaten bei der Herstellung der Composite deutliche Partikelagglomerate auf. Die Partikel der Probe mit PNP 14 waren deutlich besser in der Harzmatrix dispergiert. Die höhere Bruchzähigkeit von BGS-90 ist höchstwahrscheinlich auf eine stärkere Partikel-Matrix-Wechselwirkung aufgrund der höheren Konzentration phosphorhaltiger funktioneller Gruppen zurückzuführen.

Ergebnisse

Bei ersten Versuchen, Mikrokorund (MK, Microgrid WCA-15) im ALO-Harz zu dispergieren, wurde festgestellt, dass dieser aufgrund seiner hohen Dichte zügig sedimentiert. Um die Compositmischungen zu stabilisieren, war deshalb die Zugabe weiterer Partikel notwendig. Der zusätzliche Einsatz von ATH konnte die Sedimentation zwar weitestgehend unterbinden, dennoch waren bei den gehärteten Proben Schlieren zu beobachten (Abb. 3.2.33). An der Bruchkante des OCT-Prüfkörpers waren ebenfalls Inhomogenitäten zu entdecken.



Abb. 3.2.33: Probekörper mit ATH und MK (BGS-96) und Bruchkante des OCT-Prüfkörpers.

Composite mit PNP 14 und MK (BGS-56, BGS-57) wiesen aufgrund ihrer hohen Viskosität eine schlechte Mischbarkeit und Verarbeitbarkeit auf. Dies führte nach der Härtung zu stark inhomogenen Probekörpern mit intensiven Schlieren (Abb. 3.2.34).



Abb. 3.2.34: Probekörper mit PNP 14 und MK (BGS-56 und BGS-57).

Der Einsatz des MK in Kombination mit ATH oder PNP 14 führte zu einer deutlichen Bruchzähigkeitsverbesserung. Beim Vergleich zwischen BGS-56 und BGS-57 wird deutlich, dass eine Steigerung des MK-Anteils eine weitere Erhöhung des K_{1c} -Wertes zur Folge hat.

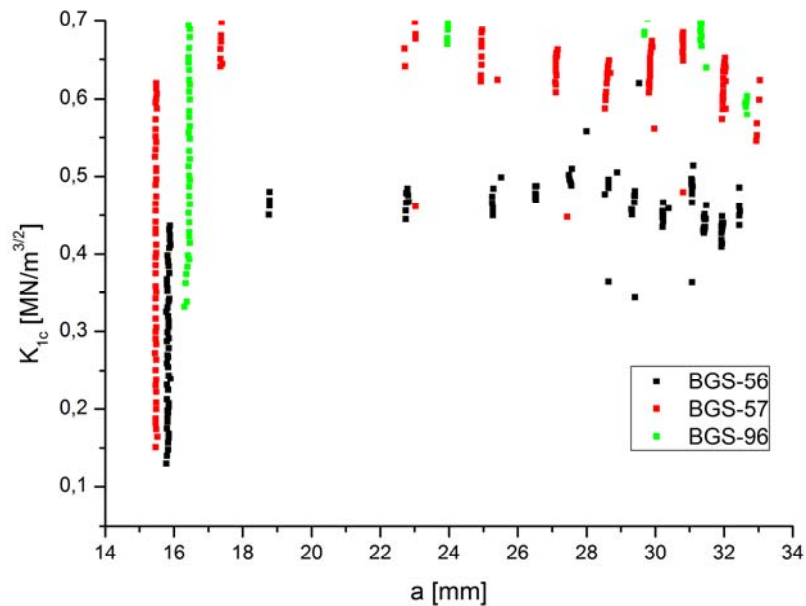


Abb. 3.2.35: OCT-Kurven von ALO-Compositen mit mehreren Füllstoffen (s. Tab. 3.2.8).

Durch Senkung des PNP 14-Gehalts auf 10 bzw. 5 Ma% konnte die Viskosität so weit verringert werden, dass eine gute Verarbeitbarkeit von PNP/ATH/MK-Compositen mit einem Gesamtfüllstoffgehalt von 60 Ma% gegeben war. Es wurden Probekörper mit unterschiedlichen Anteilen an ATH und MK hergestellt. Ein Absetzen des MK wurde nicht beobachtet, jedoch war bei BGS-104 eine intensive Schlierenbildung und Partikelagglomeration festzustellen (Abb. 3.2.36). Die anderen Proben waren hingegen weitestgehend homogen und wiesen nur vereinzelt schwache Schlieren auf.



Abb. 3.2.36: Probekörper (15 cm x 6 cm) mit PNP, ATH und MK (BGS-104).

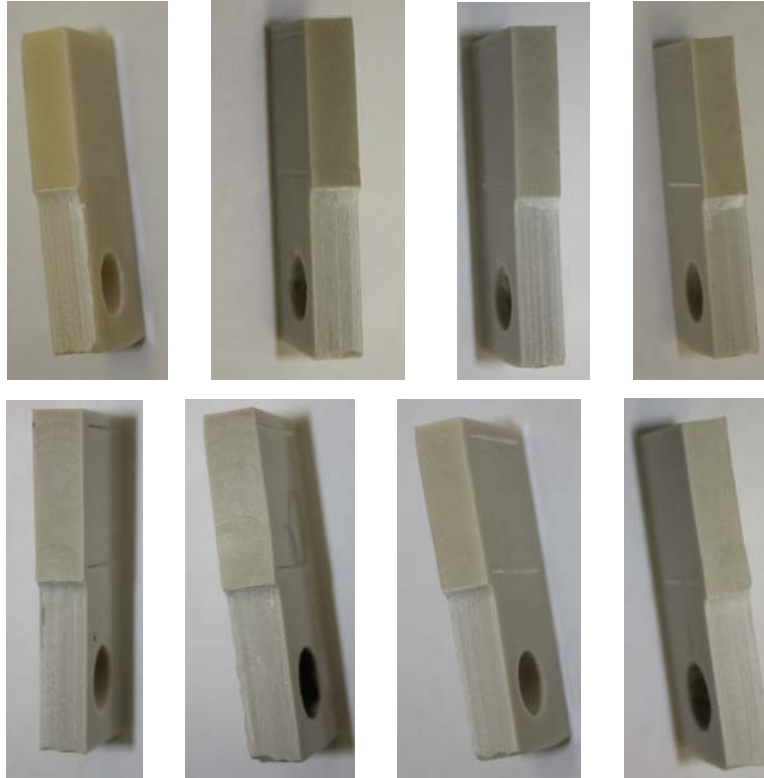


Abb. 3.2.37: Bruchkante von OCT-Prüfkörpern mit 60 Ma% Füllstoffgehalt (BGS-101 – BGS-108, s. Tab. 3.2.8).

Bei den Bruchkanten der OCT-Prüfkörper war auffällig, dass die Bruchflächen mit zunehmendem MK-Gehalt deutlich unregelmäßiger und rauer wurden (Abb. 3.2.37). Die Schlieren und Partikelagglomerate an der Probekörperoberfläche von BGS-104 machten sich an der Bruchfläche nicht bemerkbar.

Es war im Vergleich zu bisher untersuchten Proben nochmals eine Steigerung der Bruchzähigkeit zu verzeichnen. Eine eindeutige Tendenz, welche Kombination aus PNP 14, ATH und MK am vorteilhaftesten für einen möglichst hohen K_{1c} -Wert ist, war allerdings nicht zu erkennen (Abb. 3.2.38). Bemerkenswert war jedoch, dass jeweils die Proben mit nur PNP 14 und ATH bzw. PNP 14 und MK die geringsten Bruchzähigkeiten aufwiesen. Dies lässt darauf schließen, dass eine Kombination aller drei Füllstoffe am effektivsten ist.

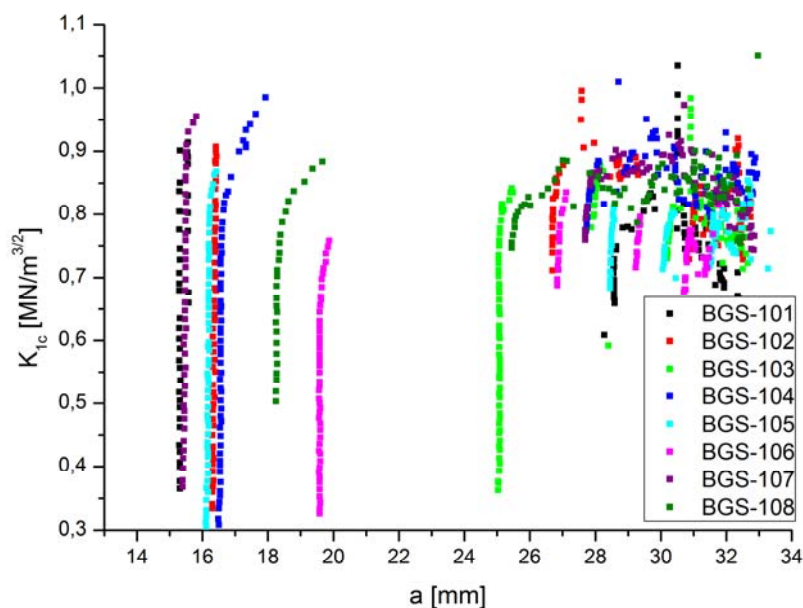


Abb. 3.2.38: OCT-Kurven von ALO-Compositen mit mehreren Füllstoffen (s. Tab 3.2.8).

3.2.5 Flammfestmodifizierung der Harze mit acyliertem Leinöl

Das für die Bruchzähigkeitsuntersuchungen verwendete Basis harz (80 Ma% Mercryl LT, 20 Ma% SR348C) wies im Brandfall eine hohe Wärme- und Rauchfreisetzung auf und ist somit für Anwendungen bei denen gute Brandeigenschaften eine Rolle spielen ungeeignet (Tab. 3.2.9, Abb. 3.2.41). Aus diesem Grund wurden verschiedene Additive und Füllstoffe zur Verbesserung des Brandverhaltens eingesetzt und die maximale mittlere Wärmeemission (maximum average rate of heat emission, MARHE), die Gesamtrauchfreisetzung (total smoke release, TSR) sowie der Brandrückstand durch Cone-Kalorimetrie ermittelt (50 kW/m²).

Die Probekörper wurden in Aluminiumformen (15 cm x 6 cm x 0,5 cm) mit einer Dosis von 132 kGy gehärtet und für die Messungen auf 6 cm x 6 cm zugeschnitten. Die ermittelten Größen ergeben sich aus dem Mittelwert von zwei Messläufen. Traten bei einer Probe Unregelmäßigkeiten während der Messung auf (z. B. Abplatzen eines Probenstücks), welche die Ergebnisse beeinträchtigen, so wurde diese gestrichen.

Ergebnisse

Tab. 3.2.9: Brandeigenschaften elektronenstrahlgehärteter ALO-Bulkproben mit Flammschutzmitteln.

Proben-nummer	Flammschutzmittel	Anteil Flammschutzmittel* [Ma%]	MARHE [kW/m²]	TSR [m²/m²]	Brand-rückstand [Ma%]
BGS-24	kein	0	285	5000	4
BGS-25	DOPOMA	30	190	8000	4
BGS-98	DOPOMA/Martinal ON 908	10/40	100	4400	33
BGS-99	DOPO/Martinal ON 908**	10/40	108	4700	34
BGS-83	Martinal ON 901	40	103	3700	32
BGS-84	Martinal ON 904	40	105	4100	31
BGS-85	Martinal ON 908	40	130	3800	32
BGS-86	Martinal ON 921	40	123	3300	30
BGS-87	PNP 14	40	160	4700	36
BGS-88	PNP 18	40	196	4800	36
BGS-89	PNP 25	40	188	5400	33
BGS-90	PNP 27	40	168	6200	38
BGS-96	Martinal ON 908/MK	35/35	74	1700	63
BGS-101	PNP 14/Martinal ON 908	10/50	78	1900	49
BGS-102	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/40/10	100	1900	51
BGS-103	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/30/20	70	2600	55
BGS-104	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/20/30	113	2300	61
BGS-105	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/10/40	104	2400	59
BGS-106	PNP 14/MK	10/50	136	2900	63
BGS-107	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/35/20	108	1400	53
BGS-108	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/20/35	105	2500	57

* bezogen auf die Gesamtmasse von Harz und Flammschutzmittel

** Harzmischung enthält 10 Ma% 2-Hydroxyethylmethacrylat

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) als Füllstoff ist nicht kompatibel mit dem Basisharz und setzte sich ab (Abb. 3.2.39). Durch Zugabe von 10 Ma% 2-Hydroxyethylmethacrylat war es jedoch möglich, ein Harzgemisch mit 10 Ma% DOPO und 40 Ma% Martinal ON 908 so weit zu stabilisieren, so dass sich das DOPO nicht absetzte. Deutliche Schlieren im gehärteten, trüben, grauen Probekörper wiesen allerdings auf eine inhomogene Verteilung der Füllstoffe im Harz hin (Abb. 3.2.40).

Ergebnisse

DOPO-methacrylat (DOPOMA) ist eine tiefbraune Flüssigkeit und es ergab sich durch seine Verwendung als Flammschutzmittel ein klarer, hellbrauner Probekörper (Abb. 3.2.39 + 3.2.40). Ein kombinierter Einsatz von DOPOMA und Aluminiumhydroxid (ATH) führte zu einem trüben, beigen Probekörper.

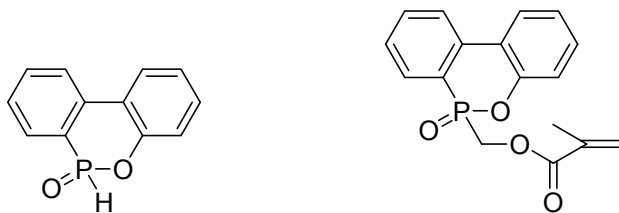


Abb. 3.2.39: Strukturen von DOPO und DOPOMA.



Abb. 3.2.40: Elektronenstrahlgehärtete Bulkproben mit DOPOMA (BGS-25), DOPOMA + Martinal ON 908 (BGS-98) sowie DOPO + ATH (BGS-99).

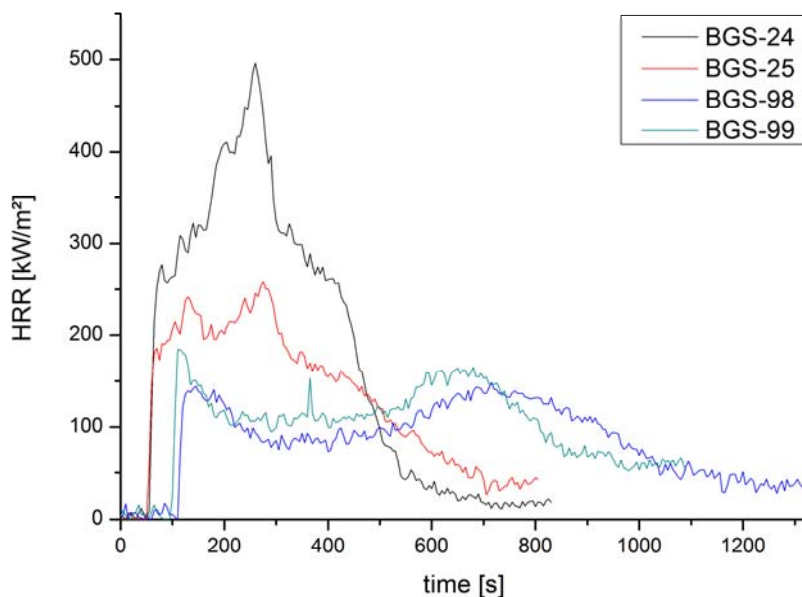


Abb. 3.2.41: HRR-Kurven des Basisharzes sowie Proben mit DOPOMA, DOPOMA + Martinal ON 908 und DOPO + ATH (s. Tab. 3.2.9).

Wesentlicher Parameter der Cone-Kalorimetrie ist die Wärmefreisetzungsrate (heat release rate, HRR) beim Brand der Probe. Beispielhaft wird von jeder Probe eine HRR-Kurve dargestellt (Abb. 3.2.41). Um Proben untereinander besser vergleichen zu können, wird aus den HRR-Kurven wiederum der MARHE-Wert ermittelt.

DOPOMA bewirkte zwar eine Senkung der Wärmefreisetzung, verursachte aber gleichzeitig eine immense Steigerung der Rauchfreisetzung. Außerdem zeigte sich bei den Proben mit DOPOMA und ATH bzw. DOPO und ATH, dass zwar der MARHE-Wert weiter sinkt im Vergleich zur Probe nur mit ATH (BGS-85), gleichzeitig aber auch die Rauchentwicklung verstärkt wird.

Proben mit ATH wiesen mit einer geringeren Partikelgröße eine niedrigere Wärmefreisetzung auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass kleinere Partikel bei gleicher Masse eine größere Oberfläche aufweisen und somit leichter Wasser abgespalten werden kann. Bei der Rauchentwicklung war jedoch in Abhängigkeit von der Partikelgröße kein eindeutiger Trend festzustellen.

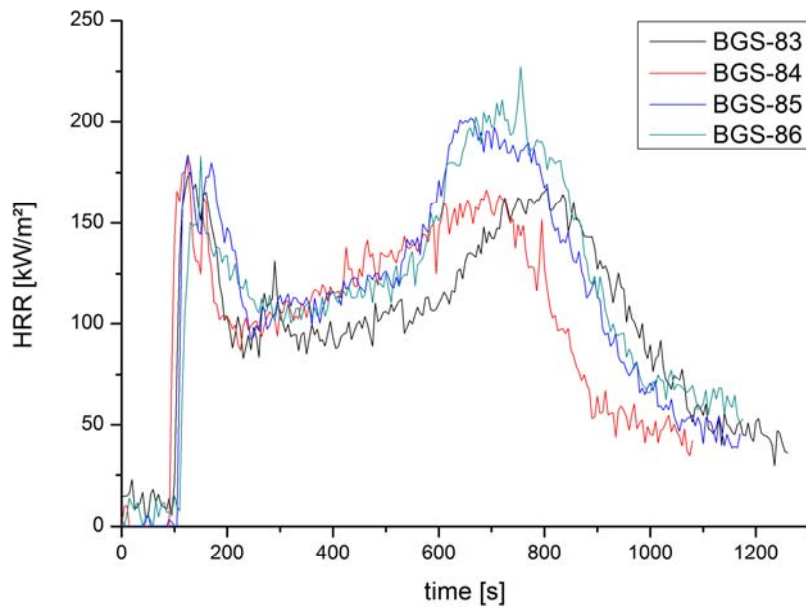


Abb. 3.2.42: HRR-Kurven der Proben mit Martinal ON 901, 904, 908 und 921 (s. Tab. 3.2.9).

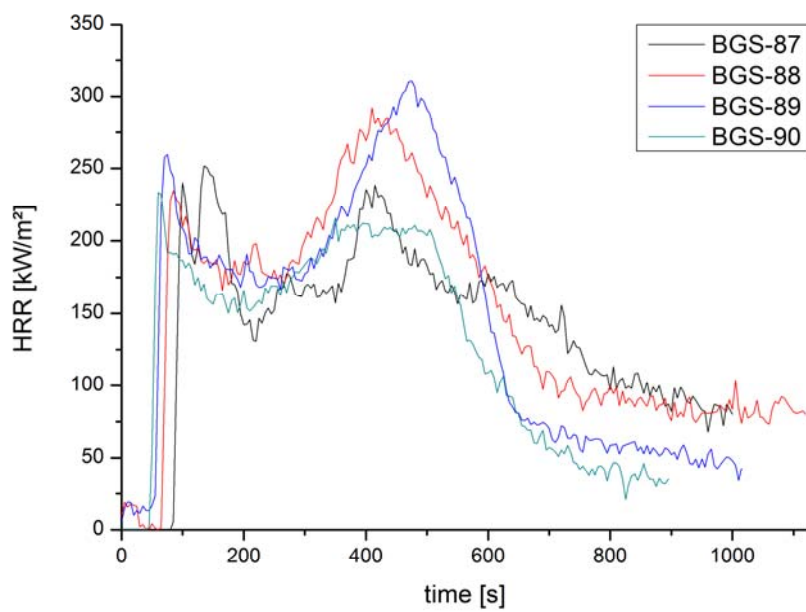


Abb. 3.2.43: HRR-Kurven der Proben mit PNP 14, PNP 18, PNP 25 und PNP 27 (s. Tab. 3.2.9).

Ergebnisse

Die phosphorhaltigen Nanopartikel bewirkten bei gleichem Massenanteil im Harz eine deutlich geringere Senkung des MARHE-Wertes als ATH. PNP 25 und PNP 27 führten sogar zu einer Steigerung der Rauchfreisetzung gegenüber dem Basisharz. Aus den vier Messergebnissen mit PNP-haltigen Compositen ist folgende Beziehung abzuleiten: Je höher der Phosphorgehalt ist, desto stärker ist die Rauchentwicklung der Verbrennung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der DOPO- bzw. DOPOMA-haltigen Proben.

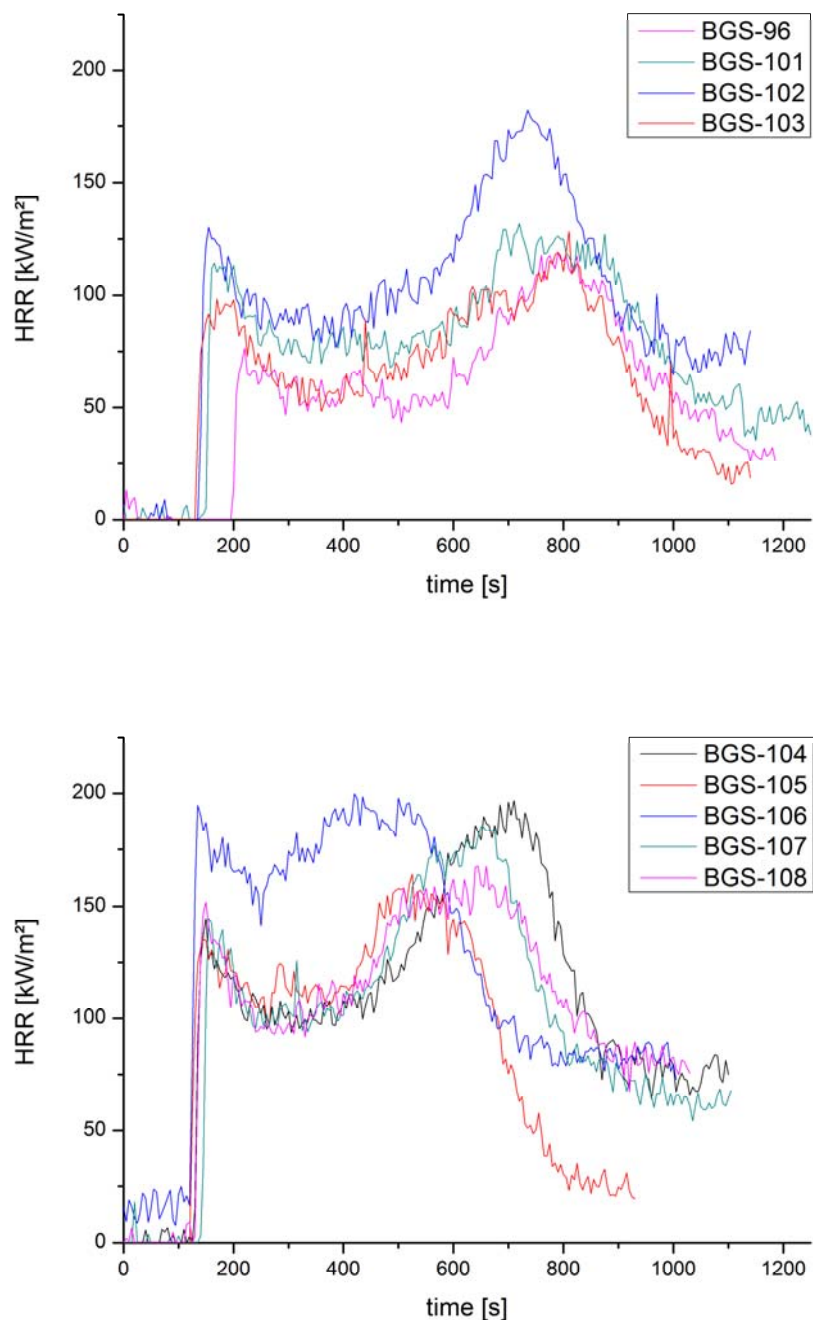


Abb. 3.2.44: HRR-Kurven von Proben mit mehreren Flammschutzmitteln (s. Tab. 3.2.9).

Mikrokorund hat keine aktive Flammschutzwirkung, trägt aber durch Verringerung des brennbaren Anteils in der Harzmischung zur Verbesserung der Brandeigenschaften bei. Wie bereits erwähnt setzt sich der reine MK im Basisharz ab und müssen deshalb durch den Einsatz von Nanopartikeln stabilisiert werden.

Der Einsatz von MK bewirkte zusammen mit ATH eine spürbare Absenkung der Wärmefreisetzung. Ohne ATH (BGS-106) ergibt sich daher ein deutlich höherer HRR-Kurvenverlauf (Abb. 3.2.44). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der MAHRE-Wert bei konstantem Harzanteil mit steigendem ATH-Gehalt tendenziell abnahm. Die Proben mit mehreren Füllstoffen wiesen alle eine geringe Rauchentwicklung auf, wobei diese wiederum durch einen höheren Gehalt an PNP negativ beeinflusst wurde.

3.2.6 Verbesserung der Oberflächenhärte von Harzen mit acryliertem Leinöl

Damit das Material insbesondere bei Beschichtungsanwendungen lokalen mechanischen Belastungen gut widerstehen kann, ist es wünschenswert, dass es eine möglichst hohe Oberflächenhärte aufweist. Dies sollte in erster Linie durch den Einsatz von hartem Mikrokorund (MK) erreicht werden. Da sich beim Toughening und beim Flammschutz Füllstoffkombinationen aus ATH, PNP 14 und MK als geeignet erwiesen haben, wurden diese auch bezüglich ihrer Wirkung auf die Oberflächenhärte hin untersucht (Tab. 3.2.10 + Abb. 3.2.45). Die Martenshärte (HM) und der Modul wurden durch Mikrohärtemessungen an 100 µm dicken Filmen, die mit einer Dosis von 150 kGy gehärtet wurden, ermittelt (s. Kap. 6.13). Als Basisharz wurde wiederum eine Mischung aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C verwendet.

Ergebnisse

Tab. 3.2.10: Martenshärte und E-Modul elektronenstrahlgehärteter ALO-Harze mit Füllstoffen.

Proben-nummer	Füllstoff(e)	Anteil Füllstoff* [Ma%]	HM [N/mm ²]	E-Modul [GPa]
EB-243	kein	0	130,3 ± 11,2	2,5
EB-246	PNP 14/Martinal ON 908	10/50	256,4 ± 18,2	5,2
EB-247	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/40/10	246,6 ± 23,8	5,0
EB-248	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/30/20	217,3 ± 28,2	4,9
EB-249	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/20/30	231,8 ± 21,3	4,8
EB-250	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/10/40	214,7 ± 15,2	4,6
EB-251	PNP 14/MK	10/50	194,8 ± 14,6	4,1
EB-252	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/35/20	185,1 ± 19,6	4,2
EB-253	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/20/35	193,7 ± 27,1	4,2
EB-254	PNP 14/Martinal ON 908/MK	20/30/10	251,1 ± 12,6	5,0
EB-255	PNP 14/Martinal ON 908/MK	20/10/30	232,3 ± 18,4	4,1

*bezogen auf die Gesamtmasse von Harz und Füllstoff

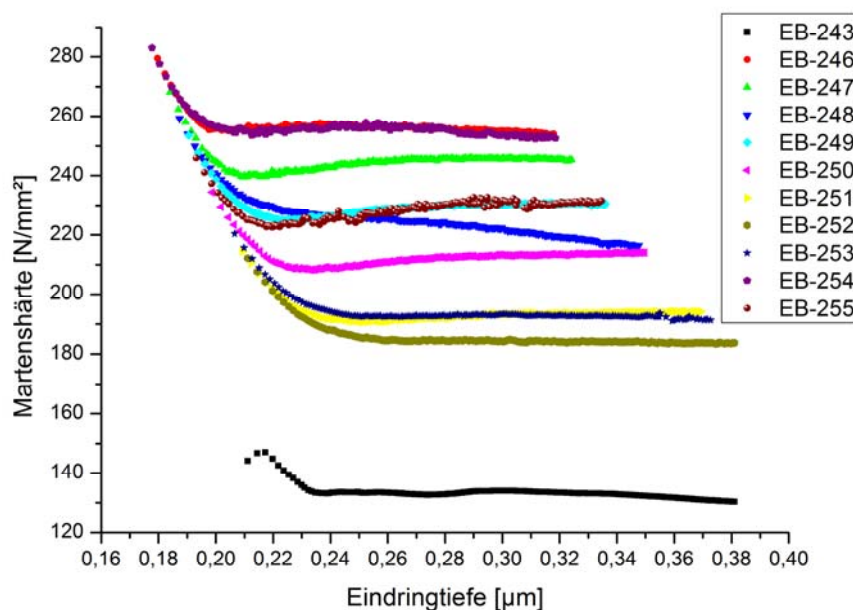


Abb. 3.2.45: Indenting-Kurven von ALO-Harzen mit verschiedenen Füllstoffen (s. Tab. 3.2.10).

Die Füllstoffe bewirkten eine deutliche Erhöhung der Härte der Filme. Überraschenderweise stellte sich allerdings heraus, dass eine Erhöhung des PNP 14-Gehalts die größte Steigerung ergibt. Ebenso führte ein höherer ATH-Gehalt zu einer größeren Martenshärte des Materials im Vergleich zu Proben mit mehr MK.

Das Ergebnis ist insofern erstaunlich, dass der MK die mit Abstand höchste Härte der drei Füllstoffe besitzen. Dies lässt darauf schließen, dass PNP 14 und ATH wahrscheinlich stärkere Wechselwirkungen mit dem Matrixharz ausüben. Sie bilden somit eine insgesamt stabilere Struktur, welche dem Mikroindenter mehr Widerstand beim Eindringen entgegensetzt.

3.2.7 Sonstige Eigenschaften der Harze mit acryliertem Leinöl

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf den bereits beschriebenen Eigenschaften des Materials Glasübergangstemperatur, Bruchzähigkeit, Flammfestigkeit und Oberflächenhärte. Es gibt allerdings noch weitere Eigenschaften, die ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Das Wasseraufnahmeverhalten wurde durch Lagerung von Probekörpern (5 mm x 5 mm x 50 mm) für 30 Tage in deionisiertem Wasser bei 30 °C verfolgt (Abb. 3.2.45 + Tab. 3.2.11). Es zeigte sich, dass das Basisharz mit 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C bereits eine sehr geringe Wasseraufnahme hat.

Dies lässt sich wie bei den ELO-Harzen mit der Hydrophobie der aliphatischen Ketten des ALO erklären. ATH und MK führten zu einer weiteren Verringerung der Wasseraufnahme. Dies ist wahrscheinlich auf Wechselwirkungen der Partikeloberflächen mit den polaren Gruppen der Matrix zurückzuführen. Somit ist ein Teil der hydrophilen Funktionen blockiert und die Wassermoleküle können sich dort nicht anlagern.

Die phosphorhaltigen Nanopartikel bewirkten hingegen eine deutliche Zunahme der Wasseraufnahme. Insbesondere PNP 27 treibt sie extrem in die Höhe. Dies lässt darauf schließen, dass die PNP selbst sehr hydrophil sind.

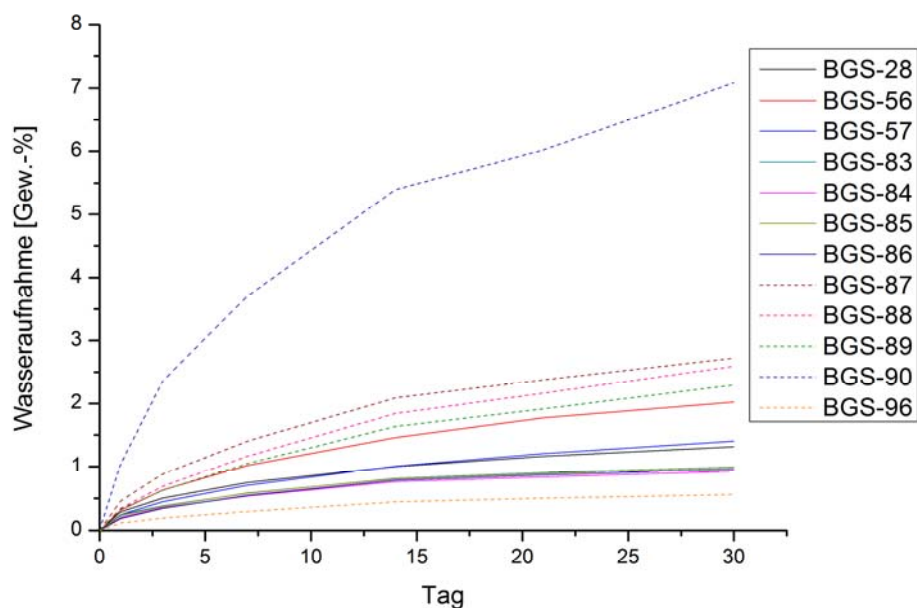


Abb. 3.2.46: Verlauf der Wasseraufnahme von ALO-Compositen (s. Tab. 3.2.11).

Vom Basisharz sowie den Proben mit mehreren Füllstoffen und einem Gesamtfüllstoffgehalt von 60 Ma% wurde die Gesamtwasseraufnahme bestimmt. Hierfür wurden dünne Plättchen (40 mm x 5 mm x 0,5 mm) bei 30 °C in deionisiertem Wasser gelagert bis sie eine Gewichtskonstanz aufwiesen. Diese war nach vier Tagen erreicht (Tab. 3.2.11). Es bestätigten sich die Ergebnisse der vorangegangenen Wasseraufnahmeuntersuchungen.

Der Speichermodul E' ist ein Maß für die Biegesteifigkeit eines Materials und kann mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) bestimmt werden. Es zeigte sich, dass sämtliche Füllstoffe die Biegesteifigkeit des Basisharzes erhöhen, wobei sie umso höher ausfiel je höher der Füllstoffgehalt war.

Der Volumenschrumpf der ALO-Harze sollte durch Volumendilatometrie bestimmt werden. Allerdings setzten die verwendeten Initiatoren beim Zerfall Gase frei, welche die Messungen zu stark verfälschten.

Ergebnisse

Tab. 3.2.11: Wasseraufnahme und Speichermodul von ALO-Compositen.

Proben- nummer	Füllstoff(e)	Anteil Füllstoff* [Ma%]	Wasserauf- nahme 30 d [Ma%]	Gesamtwasser- aufnahme** [Ma%]	E' bei 50 °C [MPa]
BGS-28	kein	0	1,31	1,5 ± 0,1	2000
BGS-83	Martinal ON 901	40	0,99	-	3200
BGS-84	Martinal ON 904	40	0,93	-	3400
BGS-85	Martinal ON 908	40	0,99	-	3300
BGS-86	Martinal ON 921	40	0,96	-	3500
BGS-87	PNP 14	40	2,72	-	2700
BGS-88	PNP 18	40	2,59	-	3900
BGS-89	PNP 25	40	2,29	-	3400
BGS-90	PNP 27	40	7,08	-	3800
BGS-56	PNP 14/MK	25/15	2,02	-	3500
BGS-57	PNP 14/MK	18/40	1,40	-	4800
BGS-96	Martinal ON 908/MK	35/35	0,56	-	5700
BGS-101	PNP 14/Martinal ON 908	10/50	-	1,3 ± 0,1	6000
BGS-102	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/40/10	-	1,2 ± 0,1	5400
BGS-103	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/30/20	-	1,2 ± 0,1	5700
BGS-104	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/20/30	-	1,4 ± 0,1	5800
BGS-105	PNP 14/Martinal ON 908/MK	10/10/40	-	1,4 ± 0,1	5600
BGS-106	PNP 14/MK	10/50	-	1,2 ± 0,1	5600
BGS-107	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/35/20	-	1,0 ± 0,1	5500
BGS-108	PNP 14/Martinal ON 908/MK	5/20/35	-	0,9 ± 0,1	5000

*bezogen auf die Gesamtmasse von Harz und Füllstoff

**Abweichung ist durch die Genauigkeit der Analysenwaage bedingt

4 Zusammenfassende Diskussion

4.1 Elektronenstrahlhärtung von Harzen mit epoxidiertem Leinöl

Harze auf Basis von epoxidiertem Leinöl (ELO) wurden mittels elektronenstrahlinduzierter kationischer Polymerisation gehärtet (Abb. 4.1.1). Da es sich bei ELO um ein polyfunktionelles Epoxid handelt, entstand hierbei ein Polyethernetzwerk. Die Bestrahlung von 100 µm dicken Filmen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 180 kV durchgeführt. Um Ozonbildung weitestgehend zu vermeiden, wurde die Elektronenstrahlanlage mit Stickstoff gespült.

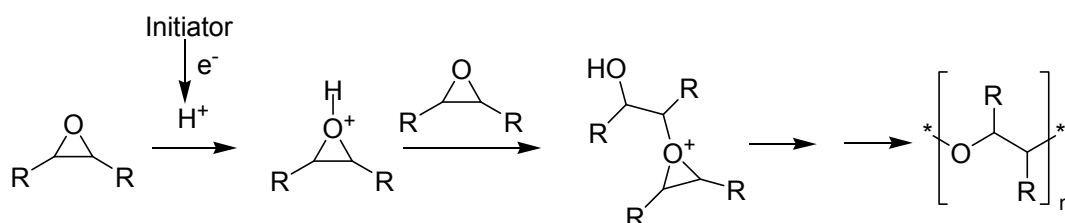


Abb. 4.1.1: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden.

Erste Versuche mit einem Initiatorgehalt von 5 Ma% und einer Strahlungsdosis von 100 kGy bzw. 150 kGy ergaben, dass alle untersuchten Initiatoren außer Irgacure 250 zur Härtung von ELO geeignet sind. Um den am besten geeigneten Initiator bestimmen zu können, wurden für einen der Initiatoren, UV9390c, die minimal benötigte Initiatorkonzentration und Bestrahlungsdosis ermittelt (Abb. 4.1.2 + 4.1.3).

Die benötigte Mindestkonzentration des Initiators, um feste, klebfreie Filme zu erhalten, liegt bei 2 Ma%. Mit einem höheren Initiatorgehalt ließ sich allerdings sowohl der Umsatz als auch die Glasübergangstemperatur noch leicht erhöhen. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgenden Experimente eine Initiatorkonzentration von 3 Ma% verwendet.

Bei der Variation der Strahlungsdosis zeigte sich, dass bereits eine Dosis von 40 kGy ausreicht, um einen Umsatz von 85% zu erzielen und eine Erhöhung der Dosis keine signifikante Steigerung erbrachte. Allerdings wurde trotz identischem Umsatz erst mit 60 kGy eine Glasübergangstemperatur von 52 °C erzielt.

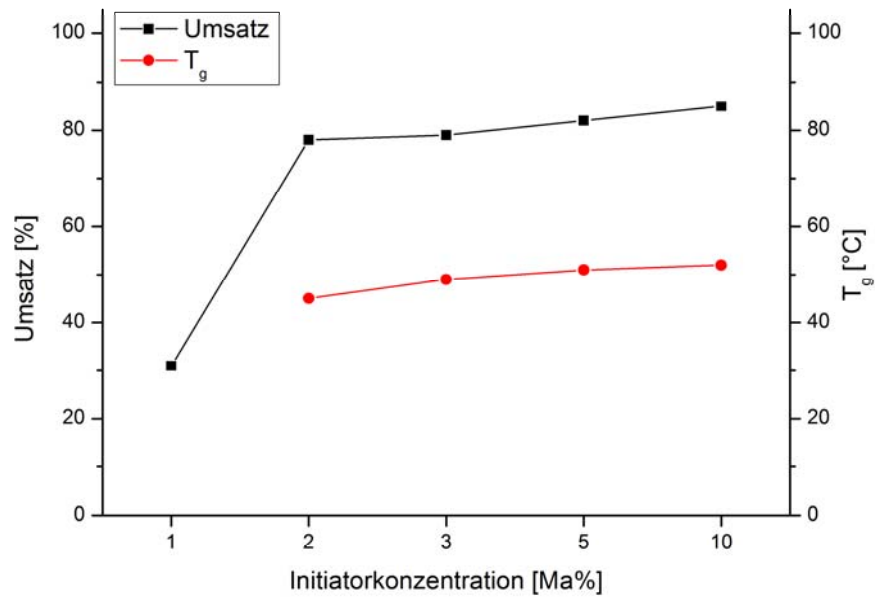


Abb. 4.1.2: Elektronenstrahlgehärtete ELO-Filme mit unterschiedlichen Konzentrationen von UV9390c; Strahlungsdosis 150 kGy.

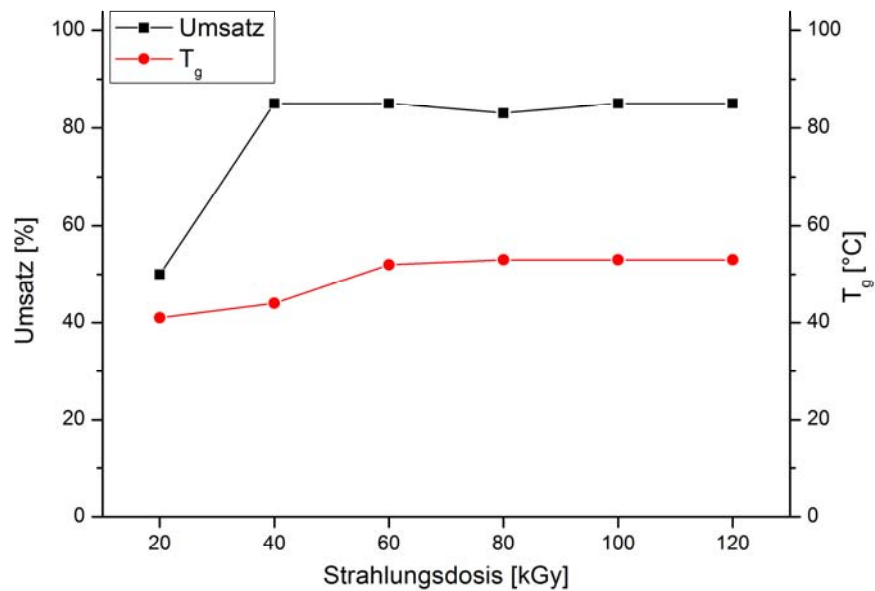


Abb. 4.1.3: Elektronenstrahlgehärtete ELO-Filme mit UV9390C (3 Ma%) und unterschiedlichen Strahlungsdosen.

Um schließlich zu ermitteln, welcher Initiator am besten geeignet ist, wurden ELO-Filme mit einer Dosis von 50 kGy gehärtet, die sich bei den vorangegangenen Versuchen mit UV9390c als ungefähre Minstdosis für die vollständige Härtung herausgestellt hat (Abb. 4.1.4). Hierbei zeigte sich, dass die Glasübergangstemperatur nicht mit dem Umsatz korreliert. Obwohl der Einsatz von UV9390c als Initiator den deutlich höchsten Umsatz bewirkte, wiesen die Proben mit Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (TASFA), UV9385c und UV 1240 eine leicht höhere Glasübergangstemperatur (T_g) auf. UV 1242 erzielte einen vergleichbaren Umsatz zu den drei letztgenannten Initiatoren, die T_g fiel hingegen deutlich ab.

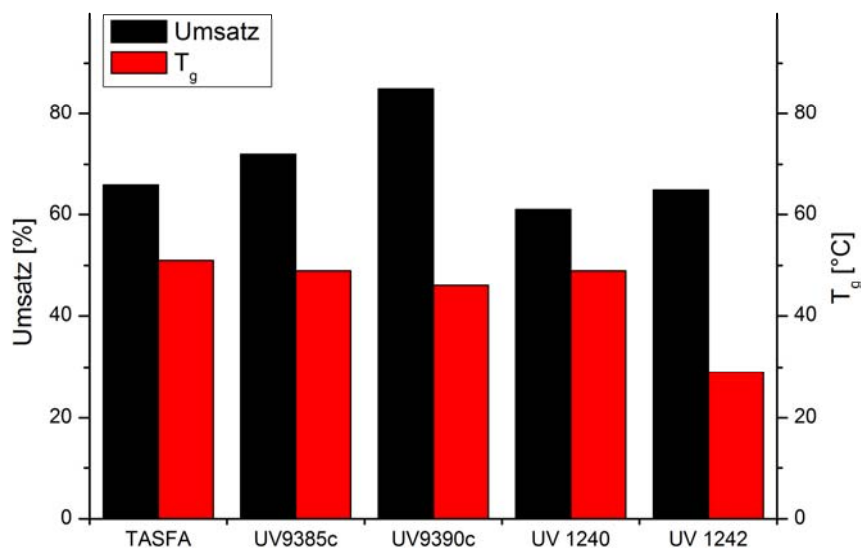


Abb. 4.1.4: Elektronenstrahlgehärtete ELO-Filme mit verschiedenen Initiatoren (3 Ma%) und einer Strahlungsdosis von 50 kGy.

Da auf Grundlage dieser Ergebnisse keine eindeutige Entscheidung zugunsten eines Initiators getroffen werden konnte, wurden Bulkproben in einer Elektronenstrahlanlage mit 10 MV Beschleunigungsspannung unter Luftatmosphäre gehärtet. Um eine vollständige Aushärtung sicherzustellen wurden eine Initiatorkonzentration von 5 Ma% und eine Strahlungsdosis von 132 kGy eingesetzt.

Bei der Härtung der Bulkproben sind zwei entscheidende Unterschiede zu den Filmproben vorhanden. Die Temperatur bei der Härtung ist aufgrund der größeren absorbierten Strahlungsenergie wesentlich höher und die Bestrahlung findet unter

Luftatmosphäre statt. Letzteres hat auf die kationische ringöffnende Polymerisation allerdings keinen Einfluss.

Dass die erhaltenen Probekörper z. T. eine deutlich unterschiedliche Optik aufwiesen, war insbesondere bei den Initiatoren UV9385c und UV 1242 sehr überraschend, da diese laut Herstellerangaben quasi identisch sind.

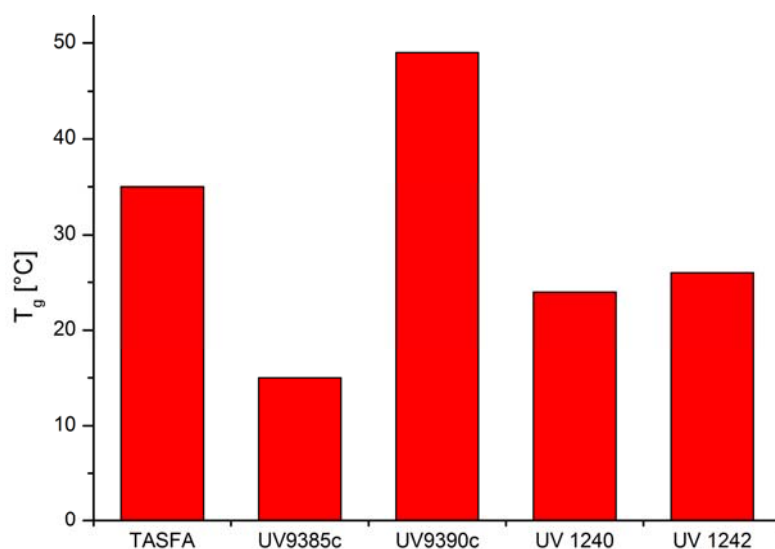


Abb. 4.1.5 Elektronenstrahlgehärtete ELO-Bulkproben mit verschiedenen Initiatoren (5 Ma%) und einer Strahlungsdosis von 132 kGy.

Im Gegensatz zu den Filmen war eine starke Streuung der Glasübergangstemperaturen zu beobachten (Abb. 4.1.5). Da alle Initiatoren, abgesehen von TASFA, die gleiche Struktur besitzen und sich nur durch das verwendete Lösungsmittel oder den Zusatz eines Photosensitizers unterscheiden, ist dieses Ergebnis äußerst überraschend.

Besonders positiv hebt sich hierbei UV9390c hervor, welches einen nicht näher genannten Photosensitizer enthält. Allerdings bewirkte der Zusatz des Photosensitizers 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on zu UV9385C bei Filmproben keine Verbesserung der Initiatoraktivität. Beim Additiv in UV9390c handelt es sich aber möglicherweise um eine andere photoaktive Verbindung. Eine mögliche Erklärung ist, dass diese entweder auf die höherenergetischen Elektronen bei der Härtung der Bulkproben reagiert oder durch die höheren Temperaturen bei der Bestrahlung einen positiven Einfluss auf die Initiatoraktivität oder die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion ausübt.

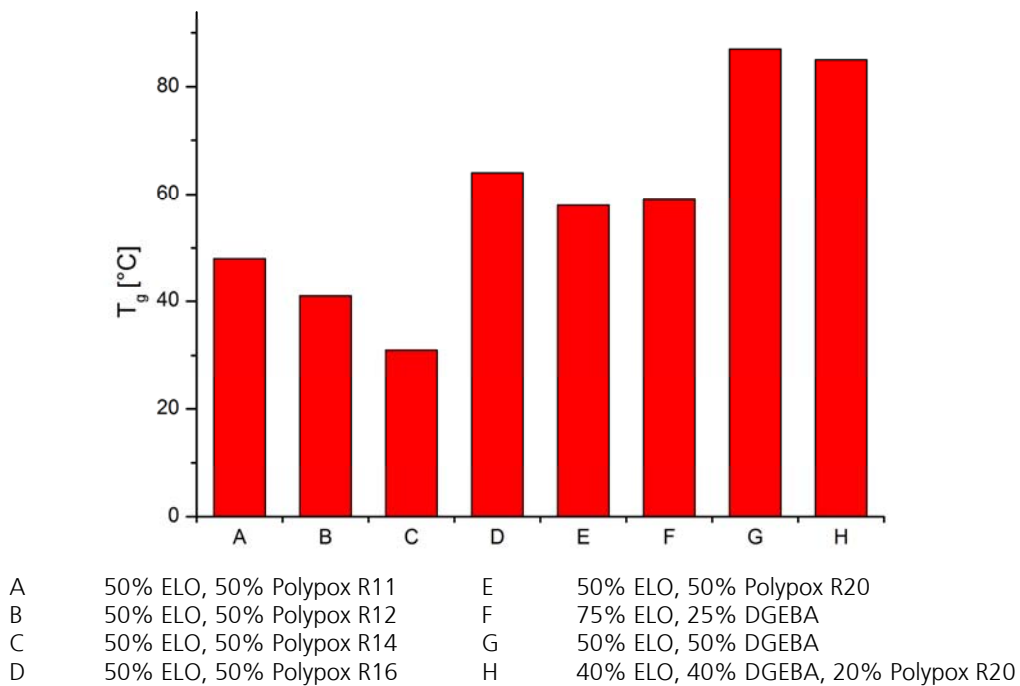


Abb. 4.1.6: T_g elektronenstrahlgehärteter Filme von ELO-Copolymeren mit UV9390c (3 Ma%) und einer Strahlungsdosis von 100 kGy.

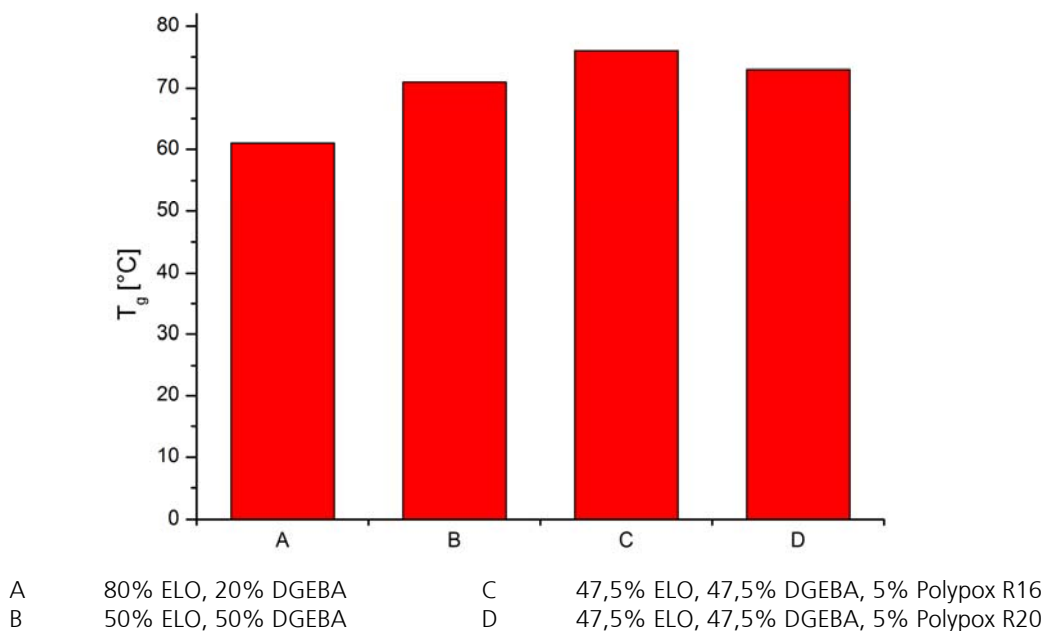
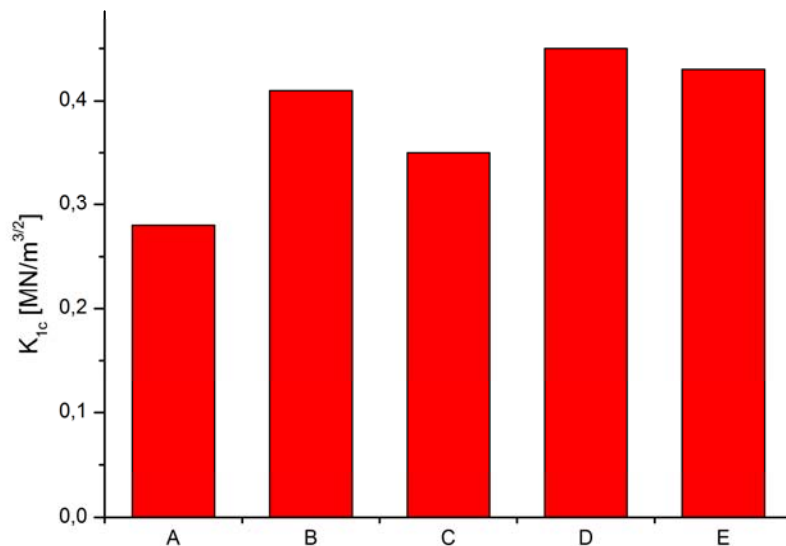


Abb. 4.1.7: T_g elektronenstrahlgehärteter Bulkproben von ELO-Copolymeren mit UV9390c (3 Ma%) und einer Strahlungsdosis von 132 kGy.

Die bisher erreichten Glasübergangstemperaturen waren nicht ausreichend, da für die angedachten Anwendungen eine T_g von mindestens 100 °C erforderlich war. Allerdings wurde dieses Ziel auch durch den Einsatz größerer Mengen petrochemischer Vernetzern weder bei Film- noch bei Bulkproben erreicht (Abb. 4.1.6 + 4.1.7). Der Einsatz von oligomerem Bisphenol A-diglycidylether (DGEBA) brachte zwar eine deutliche Steigerung der T_g , aber die Verwendung eines noch höheren Anteils widerspricht dem Ziel dieser Arbeit, einen hohen Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen im Harz einzusetzen.

Weiterhin stellte sich heraus, dass die Harzsysteme nach der Härtung sehr spröde sind. Das reine epoxidierte Leinöl wies hierbei nach der Härtung die geringste Bruchzähigkeit mit $K_{1c} = 0,28 \text{ MN/m}^{3/2}$ auf. Selbst mit den petrochemischen Comonomeren war nur eine Steigerung auf bis zu $K_{1c} = 0,45 \text{ MN/m}^{3/2}$ möglich (Abb. 4.1.8).



A	100% ELO	D	47,5% ELO, 47,5% DGEBA, 5% Polypox R16
B	80% ELO, 20% DGEBA	E	47,5% ELO, 47,5% DGEBA, 5% Polypox R20
C	50% ELO, 50% DGEBA		

Abb. 4.1.8: Bruchzähigkeit elektronenstrahlgehärteter Bulkproben von ELO-Copolymeren mit UV9390c (3 Ma%) und einer Strahlungsdosis von 132 kGy.

Sehr positives Verhalten zeigten die ELO-basierten Harzsysteme bei der Wasseraufnahme und dem Volumenschrumpf. Aufgrund ihrer hohen Hydrophobie nahmen die Proben nach 30 Tagen Lagerung bei 30 °C nur maximal 1,3 Ma% Wasser auf. Der Schrumpf einer UV-gehärteten Probe war mit 1,7% ebenfalls sehr gering.

Trotz dieser positiven Aspekte führten die Experimente zum Gesamtergebnis, dass elektronenstrahlhärtbare Harzsysteme auf Basis von epoxidiertem Leinöl nicht ausreichend geeignet für Anwendungen in solchen Bereichen wie Maschinengehäuse, Arbeitsplatten im Wohnbereich oder Schienenfahrzeuge sind. Hauptursache hierfür sind die niedrigen Glasübergangstemperaturen der hergestellten Materialien, welche nur durch eine Absenkung des Gehalts an Monomeren aus nachwachsenden Rohstoffen weiter verbessert werden könnten. Dies ist allerdings nicht wünschenswert, da es die Nachhaltigkeit der Produkte negativ beeinflussen würde. Die intensive Färbung der Abbauprodukte der Initiatoren schränkt zudem die Zahl der Anwendungen, bei denen die Optik des Harzes eine Rolle spielt, ein.

Ein weiterer Nachteil ist die vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeit der kationischen ringöffnenden Polymerisation, welche sich in der langsamen Dunkelhärtung bemerkbar macht. Da die hohe Geschwindigkeit der Initiierung einen Hauptvorteil der Elektronenstrahlhärtung darstellt, wird dieser durch die langsame Polymerisationsreaktion deutlich abgeschwächt. Die Bruchzähigkeit der Harze lässt sich wahrscheinlich durch die Zugabe von Additiven oder Füllstoffen weiter verbessern. Aber da auch die übrigen Eigenschaften der Materialien nicht ausreichend sind, wurden keine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt.

4.2 Elektronenstrahlhärtung von Harzen und Compositen mit acyliertem Lein- und Sojaöl

Die Elektronenstrahlhärtung von acyliertem Leinöl (ALO) hat zwei deutliche Vorteile gegenüber epoxidiertem Leinöl. Erstens verläuft die radikalische Polymerisation der Acrylate deutlich schneller, wodurch die Dunkelreaktion nach wesentlich kürzerer Zeit vollständig abgeschlossen ist. Zweitens wird für die Reaktion kein Initiator benötigt (Abb. 4.2.1), was die Lagerstabilität der Harzmischungen deutlich erhöht und zudem die Materialkosten senkt.

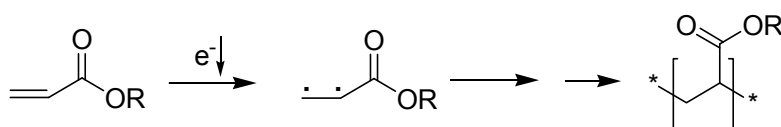
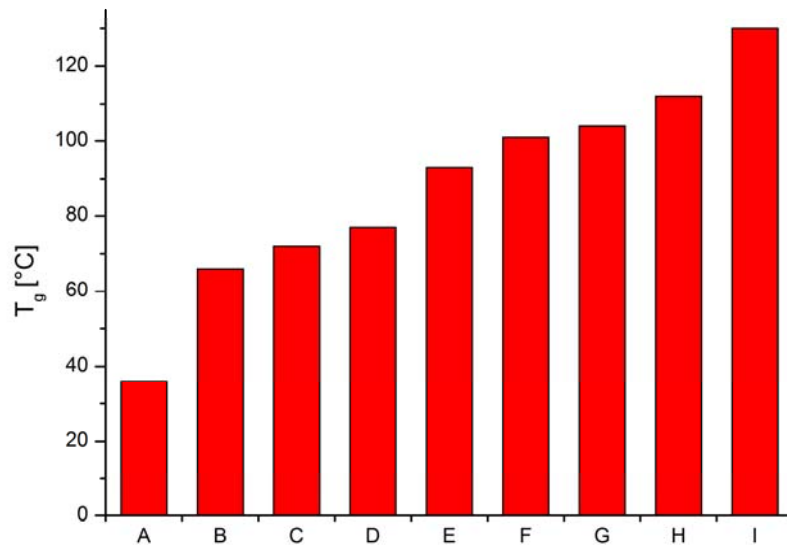


Abb. 4.2.1: Elektronenstrahlinitiierte radikalische Polymerisation von Acrylaten.

Der Umsatz der Polymerisation nahm erwartungsgemäß mit steigender Strahlungsdosis zu. Allerdings wiesen 100 µm-Filme von Mercryl LT, welche mit mehr als 150 kGy gehärtet wurden, eine sehr hohe Sprödigkeit auf. Dies führte dazu, dass sie nicht mehr vom Glasobjektträger abgelöst werden konnten, ohne dass sie zerbrachen. Aus diesem Grund wurden weitere Bestrahlungen von Filmen mit einer Dosis von 150 kGy durchgeführt.

Erste Untersuchungen mit acyliertem Sojaöl (ASO) zeigten, dass, wie bereits beim epoxidierten Leinöl, die Glasübergangstemperaturen des Homopolymers mit nur 36 °C viel zu niedrig ausfallen. Im Gegensatz zu den Epoxidharzen gelang es aber die T_g der Filme durch Einsatz von methacylierten Bisphenol A-Oligomeren (Ebecryl 600 + Ebecryl 610) und den Vernetzern Pentaerythrittetraacrylat (PETA) bzw. Dipentaerythrit-penta/hexaacrylat (DPEPHA) auf über 100 °C zu steigern (Abb. 4.2.2).

Es zeigte sich somit, dass insbesondere Polymethacrylate ein steiferes Netzwerk mit einer höheren Glasübergangstemperatur ausbilden können, als dies bei den Polyethernetzwerken der Epoxide der Fall ist.



A	100% ASO	F	40% ASO, 40% Ebecryl 610, 20% PETA
B	60% ASO, 20% Ebecryl 600, 20% HDA	G	40% ASO, 40% Ebecryl 610, 20% DPEPHA
C	60% ASO, 20% Ebecryl 610, 20% HDA	H	40% Mercryl LS, 40% Ebecryl 610, 20% DPEPHA
D	40% ASO, 40% Ebecryl 600, 20% HDA	I	40% Mercryl LT, 40% Ebecryl 610, 20% DPEPHA
E	40% ASO, 40% Ebecryl 610, 20% HDA		

Abb. 4.2.2: T_g elektronenstrahlgehärteter Filme aus ASO bzw. ausgewählten ASO- und ALO-Copolymeren mit einer Strahlungs-dosis von 150 kGy.

Noch höhere Glasübergangstemperaturen erzielten Copolymere mit acryliertem Leinöl (ALO). Diese sind auf die höhere Anzahl an Doppelbindungen von Leinöl im Vergleich zu Sojaöl und dem damit verbundenen höheren Acrylat-Funktionalisierungsgrad zurückzuführen. Während sich die T_g bei der Verwendung von reinem ALO (Mercryl LS) vergleichsweise geringfügig erhöht, ist bei der Verwendung von Mercryl LT ein wesentlich größerer Anstieg zu verzeichnen. Dies ist auf den Vernetzer Trimethylolpropantriacrylat zurückzuführen. Durch seine geringe Viskosität wirkte er außerdem noch als Reaktivverdünner und beeinflusste deshalb die Verarbeitungseigenschaften des Harzgemischs positiv, weshalb der weitere Fokus der Experimente auf die Optimierung von Harzsystemen auf der Basis von Mercryl LT gelegt wurde.

Eine Erniedrigung der Viskosität eines 4:1 Mercryl LT/Bisphenol A-dimethacrylat-Gemischs von 22 Pa's auf 6,5 Pa's bei 25 °C konnte erzielt werden, indem als Bisphenol A-basiertes Comonomer SR348C statt Ebecryl 610 verwendet wurde. Die geringere Viskosität ist hierbei darauf zurückzuführen, dass SR348C eine monomere und Ebecryl 610 eine oligomere Bisphenol A-Struktur besitzt. Außerdem ergab sich bei den Filmproben durch den Wechsel zu SR348C eine geringe Erhöhung der T_g .

Bei der Härtung der Bulkproben spielte der vorhandene Luftsauerstoff im Gegensatz zu den ELO-Harzen eine wichtige Rolle, da er die radikalische Polymerisation der Acrylate inhibierte und somit eine vollständige Vernetzung des Harzes an der Oberfläche verhinderte. Dies führte dazu, dass die Proben eine klebrige Oberfläche aufwiesen. Da sie allerdings nur sehr dünn ist, ließ sie sich problemlos abschleifen. Eine Möglichkeit diesen unerwünschten Effekt zu verhindern wäre, die Proben vor der Härtung mit einer Schutzfolie zu überziehen, die nur wenig Strahlung absorbiert und somit die Härtung nicht beeinträchtigt.

Es zeigte sich, dass die gehärteten Proben auf Basis von ASO und ALO alle gelb gefärbt sind. Für Anwendungen, die farblose Harze benötigen, sind diese Harzsysteme daher ungeeignet. Im Vergleich zu den Filmen wiesen sie aber alle eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur auf (Abb. 4.2.3).

Die Tatsache, dass in Teflonformen gehärtet Proben, welche bei der Bestrahlung weniger erhitzt wurden, eine geringere T_g besaßen, lässt einen direkten Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Vernetzung vermuten. Durch die erhöhte Temperatur überschreitet die T_g des Materials wesentlich später die Reaktionstemperatur, womit die aktiven Kettenenden beweglicher sind und daher besser zu noch unreaktierten Reaktionspartnern gelangen.

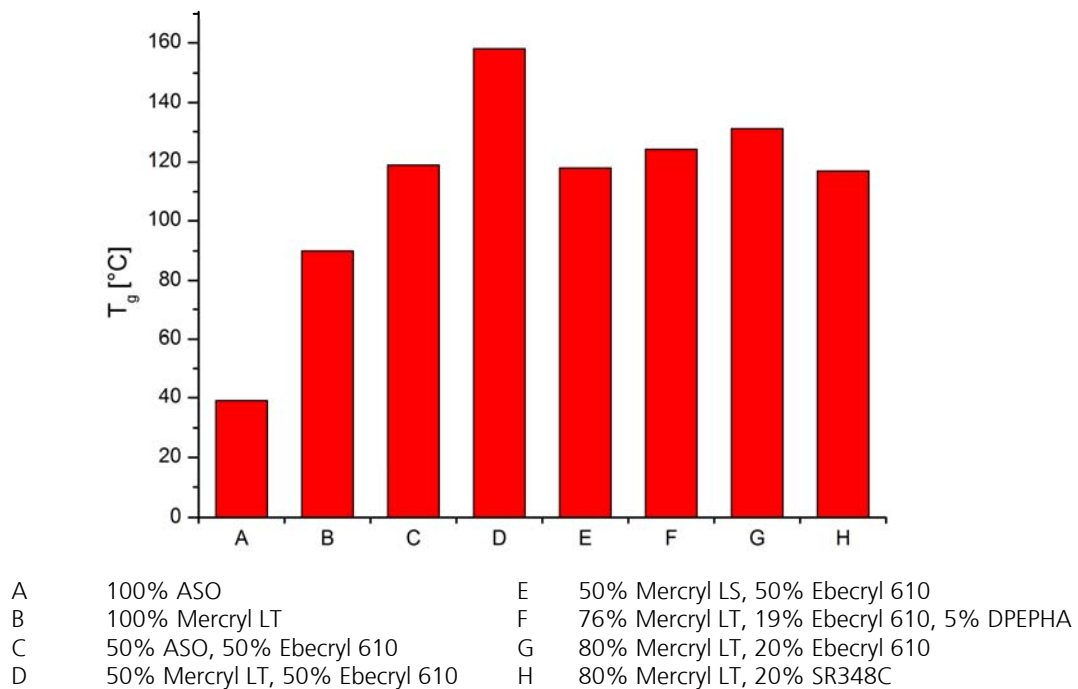
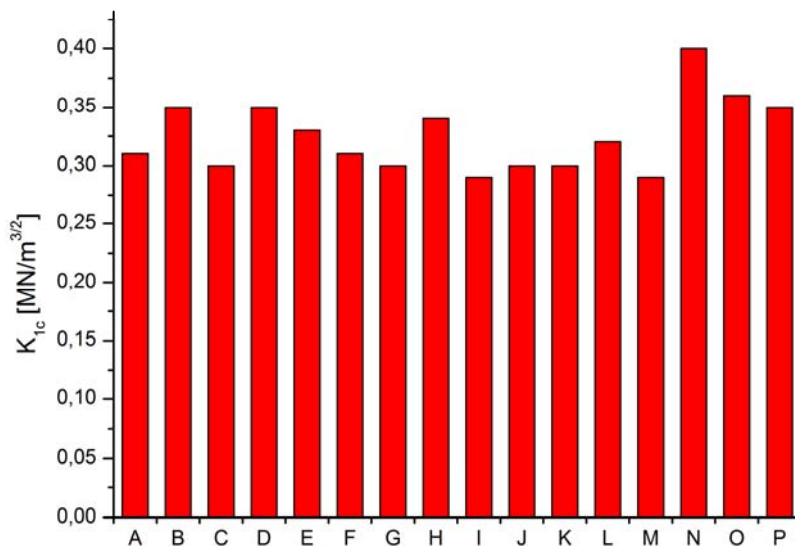


Abb. 4.2.3: T_g elektronenstrahlgehärteter Bulkproben aus ASO bzw. ausgewählten ASO- und ALO-Copolymeren mit einer Strahlungs-dosis von 150 kGy.

Der Hauptvorteil der höheren Glasübergangstemperatur bei der Härtung der Bulkproben liegt darin, dass man den Gehalt an petrochemischen Comonomeren deutlich senken kann, um das Ziel einer T_g von über 100 °C zu erreichen. Das für alle weiteren Versuche verwendete Basisharz aus 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR 348C wies nach der Elektronenstrahlhärtung mit 117 °C eine ausreichende T_g auf. Es hatte gegenüber den Harzformulierungen mit Ebecryl 610 den Vorteil, dass es deutlich niedrigviskoser war und somit eine bessere Verarbeitbarkeit gewährleistete, besonders in Hinblick auf Composite mit hohen Füllstoffgehalten. Der Anteil an acyliertem Leinöl in diesem Harz lag bei sehr beachtlichen 60 Ma%, was eine gute Nachhaltigkeit verspricht.

Durch eine höhere erzielte T_g bei gleicher Harzzusammensetzung zeigte sich auch ein Vorteil der Elektronenstrahlhärtung gegenüber der konventionellen thermischen Härtung.

Ein entscheidender Schwachpunkt des Basisharzes war seine hohe Sprödigkeit mit einem K_{Ic} -Wert von nur $0,31 \text{ MN/m}^{3/2}$. Damit das Material nicht schon bei geringen Belastungen bricht, muss die Bruchzähigkeit deshalb unbedingt gesteigert werden. Höhere Anteile Ebecryl 610 zeigten schon eine leichte Steigerung des K_{Ic} -Wertes, aber bei weitem nicht in ausreichendem Maße. Flüssige, wachsartige und thermoplastische Toughener waren ebenfalls alle nicht in der Lage, die Bruchzähigkeit deutlich zu verbessern (Abb. 4.2.4). Die Hauptursache dürfte darin liegen, dass die Elektronenstrahlhärtung so schnell abläuft, dass die benötigten Diffusionsprozesse für die Phasentrennung nicht stattfinden können. Hierdurch wird verhindert, dass Elastomer- bzw. Thermoplastdomänen entstehen, welche die Energie der sich ausbreitenden Mikrorisse dissipieren können.

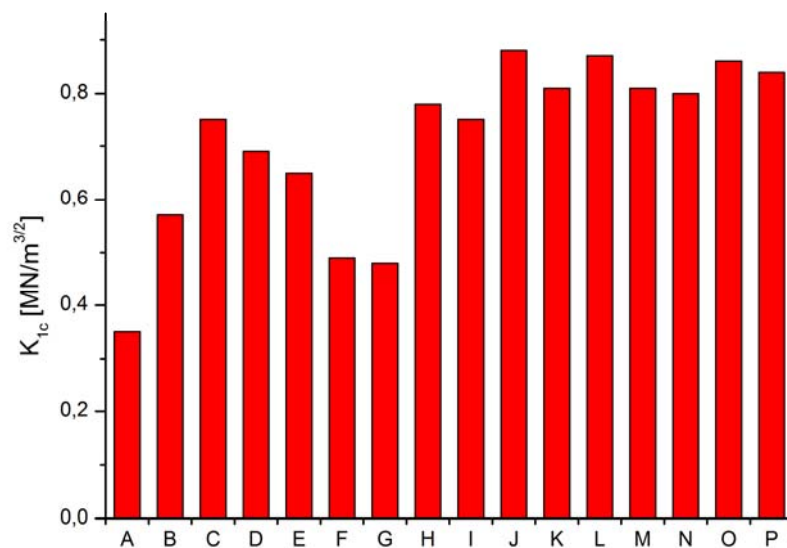


Harzformulierung mit Basisharz und

A	-	I	20% methacryliertes Priplast 1837
B	10% Hycar 1300x13	J	20% methacryliertes Priplast 1838
C	10% Hycar 1300x31	K	20% methacryliertes Priplast 3196
D	10% Desmophen P2586	L	20% WAX OH 350D
E	10% Desmophen C2200	M	10% Plexiglas ZK20
F	10% methacryliertes Desmophen P2586	N	20% Rokracure VP5535
G	10% methacryliertes Desmophen C2200	O	20% Genomer 4215
H	20% methacryliertes Pripol 2033	P	20% Genomer 4267

Abb. 4.2.4: K_{Ic} elektronenstrahlgehärteter Bulkproben aus Basisharz und verschiedenen flüssigen, wachsartigen oder thermoplastischen Toughenern.

Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Additiven war es möglich, die Bruchzähigkeit der Harze durch Einsatz von Füllstoffen z. T. deutlich zu verbessern (Abb. 4.2.5). Allerdings erbrachte auch der Einsatz von Genioperl P52, Core-Shell-Partikeln mit einem weichen Silikonkern, keine deutliche Steigerung der Bruchzähigkeit. Dies lässt den Schluss zu, dass der Versuch, elastomere Phasen in das Harz einzubringen, keine effiziente Möglichkeit zum Toughening von elektronenstrahlgehärteten Acrylharzen darstellt.



Harzformulierung mit Basisharz und

A	15% Genioperl P52	I	10% PNP 14, 50% Martinal 908
B	40% Martinal ON 901	J	10% PNP 14, 40% Martinal 908, 10% MK
C	40% Martinal ON 904	K	10% PNP 14, 30% Martinal 908, 20% MK
D	40% Martinal ON 908	L	10% PNP 14, 20% Martinal 908, 30% MK
E	40% Martinal ON 921	M	10% PNP 14, 10% Martinal 908, 40% MK
F	40% PNP 14	N	10% PNP 14, 50% MK
G	40% PNP 25	O	5% PNP 14, 35% Martinal 908, 20% MK
H	40% PNP 27	P	5% PNP 14, 20% Martinal 908, 35% MK

Abb. 4.2.5: K_{1c} ausgewählter elektronenstrahlgehärteter Composite.

Die deutlichsten Erhöhungen erbrachten Aluminiumhydroxid (ATH, Martinal 901 – 921) und Mikrokorund (MK). Dies ist damit zu erklären, dass die Partikel beim Bruch durch sogenanntes crack pinning die weitere Ausbreitung der Mikrorisse im Harz behindern. Dies lässt auch auf eine gute Bindung zwischen Harz und Füllstoffen schließen. Beim ATH ist dies wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen den Aluminiumatomen an der Partikeloberfläche und den polaren Sauerstoffatomen im Harz zu erklären. Ein

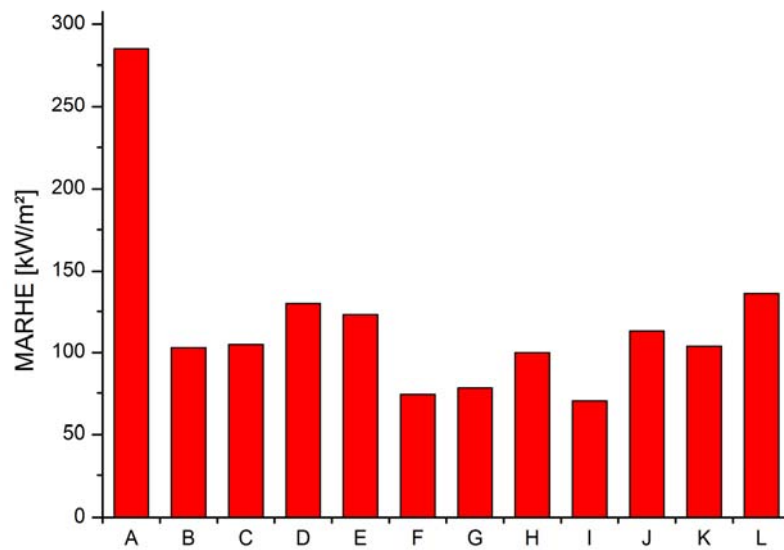
eindeutiger Trend der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit der Partikelgröße des ATH war allerdings nicht zu erkennen.

Wie sich herausstellte, nahm die Bruchzähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Allerdings nimmt dadurch auch die Viskosität der Composite zu, wobei sie bei ATH mit einer geringeren Partikelgröße stärker anstieg. Es ist entscheidend für die entsprechende Verarbeitungsmethode das Optimum an möglichst hohem Füllstoffgehalt und ausreichender Verarbeitbarkeit zu finden. Im Bedarfsfall ist es zusätzlich noch möglich, die Viskosität mit Hilfe von Reaktivverdünnern zu senken, ohne den Füllstoffgehalt zu reduzieren.

Ein weiterer Nachteil ist die höhere Dichte der Füllstoffe gegenüber dem Harz. Dadurch steigt das Gewicht des Materials und insbesondere der MK sedimentierte sehr schnell. Dies konnte durch Einsatz der phosphorhaltigen Nanopartikel (PNP) deutlich vermindert werden.

Bei den Brandprüfungen zeigte sich, dass das Basisharz eine hohe Wärmefreisetzung beim Verbrennen aufweist. Die Wärmefreisetzung wurde umso stärker abgesenkt, je höher der Füllstoffgehalt war. Die niedrigsten MARHE-Werte erzielten Composite mit einer Kombination der Füllstoffe ATH, PNP 14 und MK (Abb. 4.2.6). Es gelang allerdings nicht, den nach DIN CEN/TS 45545-2 festgelegten Grenzwert für Materialien im Innenbereich von Schienenfahrzeugen von 60 kW/m^2 zu erreichen. Daher ist eine Anwendung der Harze in diesem Bereich nach aktuellem Stand nicht möglich.

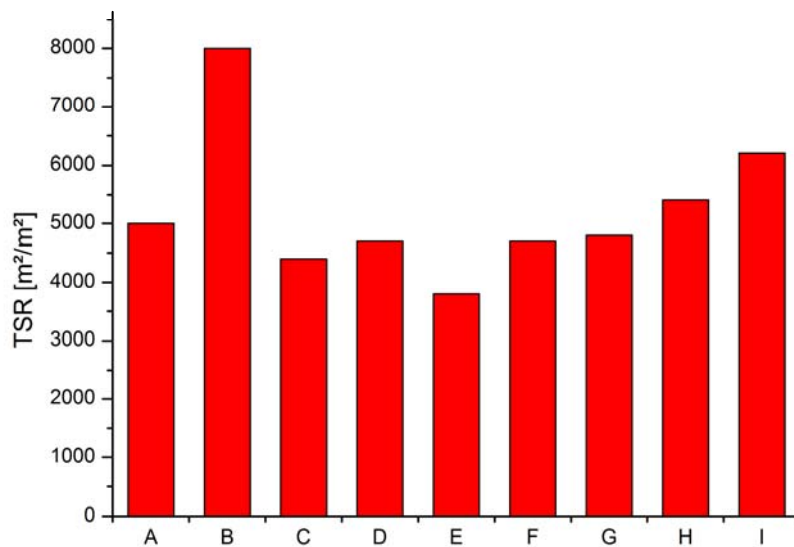
Während ATH die Rauchfreisetzung beim Brand deutlich senken konnte, bewirkten größere Phosphoranteile eine erhöhte Rauchentwicklung. Besonders deutlich war der Anstieg bei der Probe mit 30 Ma% DOPO-methacrylat. Bei den phosphorhaltigen Nanopartikeln, war eine direkte Zunahme der Rauchfreisetzung in Abhängigkeit des Phosphorgehalts der Partikel zu beobachten. Während die Rauchentwicklung bei Partikeln mit 14 Ma% Phosphoranteil noch leicht geringer als beim Reinharz war, stieg sie insbesondere bei den Partikeln mit 27 Ma% Phosphoranteil deutlich an (Abb. 4.2.7).



Harzformulierung mit Basisharz und

A	-	G	10% PNP 14, 50% Martinal 908
B	40% Martinal ON 901	H	10% PNP 14, 40% Martinal 908, 10% MK
C	40% Martinal ON 904	I	10% PNP 14, 30% Martinal 908, 20% MK
D	40% Martinal ON 908	J	10% PNP 14, 20% Martinal 908, 30% MK
E	40% Martinal ON 921	K	10% PNP 14, 10% Martinal 908, 40% MK
F	35% Martinal ON 908, 35% MK	L	10% PNP 14, 50% MK

Abb. 4.2.6: Wärmefreisetzung ausgewählter elektronenstrahlgehärteter Bulkproben.

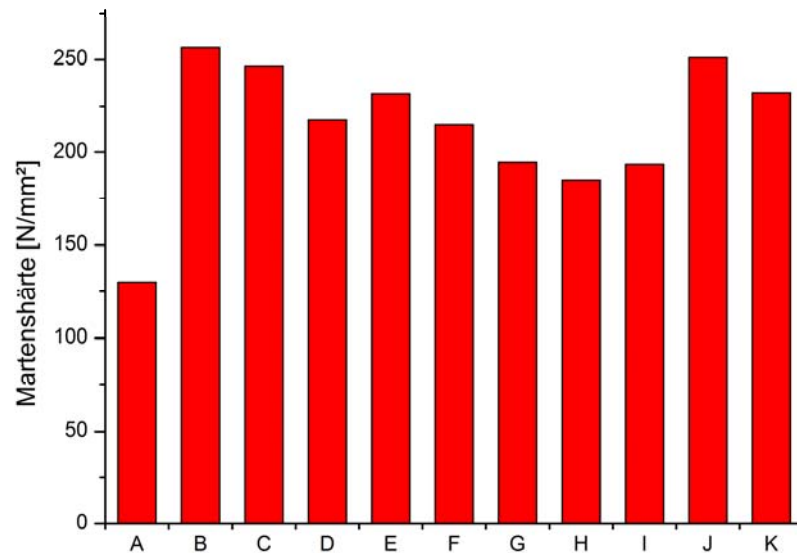


Harzformulierung mit Basisharz und

A	-	F	40% PNP 14
B	30% DOPOMA	G	40% PNP 18
C	10% DOPOMA, 40% Martinal ON 908	H	40% PNP 25
D	10% HEMA, 10% DOPO, 40% Martinal ON 908	I	40% PNP 27
E	40% Martinal ON 908		

Abb. 4.2.7: Gesamtrauchfreisetzung ausgewählter elektronenstrahlgehärteter Bulkproben.

Es zeigte sich, dass die Verwendung von ATH, PNP 14 und MK als Füllstoffe eine deutliche Erhöhung der Oberflächenhärte des Harzes bewirkte (Abb. 4.2.8). Der Effekt von ATH und PNP 14 war dabei überraschenderweise höher als von MK, obwohl letzterer eine wesentlich höhere Härte aufweist.



Harzformulierung mit Basisharz und

A	-	G	10% PNP 14, 50% MK
B	10% PNP 14, 50% Martinal 908	H	5% PNP 14, 35% Martinal 908, 20% MK
C	10% PNP 14, 40% Martinal 908, 10% MK	I	5% PNP 14, 20% Martinal 908, 35% MK
D	10% PNP 14, 30% Martinal 908, 20% MK	J	20% PNP 14, 30% Martinal 908, 10% MK
E	10% PNP 14, 20% Martinal 908, 30% MK	K	20% PNP 14, 10% Martinal 908, 30% MK
F	10% PNP 14, 10% Martinal 908, 40% MK		

Abb. 4.2.8: Oberflächenhärte verschiedener elektronenstrahlgehärteter Filme.

Bei den Wasseraufnahmeuntersuchungen zeigte sich, dass die Harze sehr hydrophob sind und nur geringe Wassermengen aufnehmen. Dieser Effekt wurde durch ATH und MK sogar noch zusätzlich verstärkt. Die PNP führten hingegen zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme. Besonders drastisch zeigte sich dieser Effekt bei PNP 27.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, elektronenstrahlhärtbare Harzformulierungen auf Basis von acryliertem Leinöl mit einem möglichst hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, die gute thermomechanische Eigenschaften, eine gute Bruchzähigkeit, eine hohe Flammwidrigkeit sowie eine gute Oberflächenhärte aufweisen. Zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur haben sich Bisphenol A-methacrylate als besonders geeignet erwiesen. Eine deutliche Verbesserung der Bruchzähigkeit, der Flammfestigkeit und der Oberflächenhärte konnte durch den Einsatz von ATH als Füllstoff erreicht werden. Phosphorhaltige Nanopartikel konnten die Bruchzähigkeit, die Flammwidrigkeit und vor allem die Oberflächenhärte von ATH-Compositen weiter verbessern und konnten verhindern, dass eine Sedimentation in MK-Compositen stattfindet. Sie führten allerdings auch zu einer größeren Rauchentwicklung im Brandfall und zu einer erhöhten Wasseraufnahme.

Eine Harzformulierung mit bisher optimalen Eigenschaften stellt hierbei folgendes Composit dar: 32 Ma% Mercryl LT, 8 Ma% SR348C, 10 Ma% PNP 14 und 50 Ma% Martinal ON 908. Die Herstellung erfolgt im Dispermaten und die Härtung wird mit 150 kGy bei Filmen bzw. 132 kGy bei Bulkproben durchgeführt.

Mit dem Eigenschaftsprofil der Harze ist eine Anwendung z. B. für Maschinengehäuse, Arbeitsplatten im Haushaltsbereich oder Schutzbeschichtungen möglich. In ihrer aktuellen Zusammensetzung sind sie als Gießharze oder Lacke einsetzbar. Für andere Verfahren ist zunächst eine Optimierung der Verarbeitungsparameter für die entsprechende Methode notwendig.

5 Ausblick

Zukünftige Forschungen können die Erkenntnisse dieser Arbeit anwenden, um Harze auf Basis von acryliertem Leinöl für verschiedene Verarbeitungsmethoden und Anwendungen zu optimieren. So ist unter anderem eine weitere Erhöhung des Füllstoffgehalts bei guter Verarbeitbarkeit wünschenswert. Hier wäre der Einfluss von Dispergieradditiven auf die Eigenschaften von hochgefüllten Compositen sowie die Verteilung der Mikro- und Nanofüllstoffe in der Matrix ein interessantes Forschungsfeld. Weitergehende Untersuchungen zur Kratz- und Abriebfestigkeit der Composite und ihr Einsatz als Schutzlack für Möbel oder Fußböden wären ebenfalls von Interesse.

Anwendungen als Bulk Moulding Compound durch Hinzufügen von Kurzfasern zu den vorliegenden Compositen wären eine weitere Nutzungsmöglichkeit.

Jedoch ist es nicht bei allen Verarbeitungsverfahren möglich die Härtung des Harzes mittels Elektronenstrahlung durchzuführen. Beim Resin Transfer Moulding ist z. B. die Dicke der Metallform so hoch, dass die Elektronenstrahlung nicht mehr bis zum Formteil gelangen kann. Um die Harzsysteme auch für solche Anwendungen nutzen zu können, wäre es nötig sie für eine thermische Härtung der Acrylatharze zu optimieren.

Neben Veränderungen in der Harzformulierung ist auch der Einsatz anderer Monomere auf Basis von Leinöl denkbar. Die bereits bekannte Modifizierung des acrylierten Leinöls mit Maleinsäureanhydrid könnte zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Harzes führen, wodurch eine weitere Steigerung des Anteils an nachwachsenden Rohstoffen möglich wäre. Weitere interessante Monomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind durch Metathesereaktion hergestellte α,ω -acrylatfunktionalisierte Fettsäuren.

6 Experimenteller Teil

6.1 Materialien

Als Harzkomponenten auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurden epoxidiertes Leinöl (ELO; Dracowol EP-10/1, Dracosa), acryliertes Sojaöl (ASO; Photomer 3005 F, Cognis) und acryliertes Leinöl (ALO; Mercryl LS und Mercryl LT, Hobum Oleochemicals) verwendet. Triarylsulfoniumhexafluorantimonat (TASFA; Aldrich) sowie die Diaryliodoniumverbindungen UV9385c, UV9390c (Momentive), UV 1240, UV 1242 (Deuteron) und Irgacure 250 (Ciba) wurden als Initiatoren für die kationische ringöffnende Polymerisation von Epoxidharzen eingesetzt. 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-one (CPTX; 97%, Aldrich) wurde als Photosensitizer verwendet. Dibenzoylperoxid (Aldrich) kam als Initiator für die thermisch induzierte radikalische Polymerisation zum Einsatz.

Als petrochemische Comonomere für ELO-Harze wurden die aliphatischen polyfunktionellen Glycidether Polypox R11, R12, R14, R16, R19 und R20 (UPPC) sowie der Bisphenol A-diglycidylether Araldite LY 556 (DGEBA; Huntsman) eingesetzt. Pentaerythritetraacrylat (PETA; 90%, Aldrich), Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPEPHA; Aldrich), 1,6-Hexandioldiacrylat (HDA; Aldrich) sowie die Bisphenol A basierten (Meth-)Acrylate Ebecryl 600 (Cytec), Ebecryl 610 (Cytec) und SR348C (Sartomer) wurden als petrochemische Comonomere für ALO- bzw. ASO-Harze verwendet.

Als Additive wurden die CTBN-Kautschuke Hycar 1300x13 und Hycar 1300x31 (BF Goodrich Chemical), die Polycarbonate Desmophen P2586 und Desmophen C2200 (Bayer MaterialScience), das olechemische Dimerdiol Pripol 2033, die oleochemischen Polyesterdiöle Priplast 1837, Priplast 1838 und Priplast 3196 (Croda), das Siloxanblockcopolymer WAX OH 350D (Wacker), das Polymethylmethacrylat Plexiglas ZK20 (Röhm), das Polyethersulfon Udel P-1800 (Solvay Advanced Polymers), das hochmolekulare Urethanharz Rokracure VP5535 (Kraemer) sowie die Urethanacrylate Genomer 4215 und Genomer 4267 (Rahn) untersucht. Methacrylsäure-(2-isocyanatoethylester) (MIEE; 98%, Aldrich) wurde zur Methacrylatmodifizierung

hydroxylhaltiger Verbindungen benutzt und 4-(1-PyrrolidinyI)-pyridin (Merck) als Katalysator dieser Reaktion.

Als partikuläre Füllstoffe wurden die Core-Shell-Nanopartikel Genioperl P52 (Wacker), die Glashohlkugeln Glass Bubbles S60 (3M), die Aluminiumhydroxide (ATH) Martinal ON 901, Martinal ON 904, Martinal ON 908 und Martinal ON 921 (Martinswerk), die phosphorhaltigen Nanopartikel PNP 14, PNP 18, PNP 25 und PNP 27 (Fraunhofer PYCO), der Mikrokorund Microgrid WCA-15 (MK; microabrasives) sowie die phosphororganische Verbindung DOPO (Schill + Seilacher) verwendet. DOPO-methacrylat (DOPOMA; Fraunhofer PYCO) kam als flüssiges Flammschutzmittel zum Einsatz. 2-Hydroxyethylmethacrylat (97%, Alfa Aesar) wurde als Dispergiermittel verwendet sowie Aceton (techn., Brenntag) und Tetrahydrofuran (p. a., Roth) als Lösungsmittel.

6.2 Elektronenstrahlhärtung von Filmen

Die Harzkomponenten wurden manuell vermischt (Tab. 6.2.2 + 6.2.3) und anschließend mit Hilfe eines 100 µm-Rakels auf eine Glasplatte aufgebracht. Die Härtung erfolgte bei Raumtemperatur in der Elektronenstrahlanlage „LARA“ (Hersteller: Leibniz - Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig) mit einer Beschleunigungsspannung von 180 kV und einem Heizstrom von 1 A. Die applizierte Dosis pro Durchlauf wurde über den Strahlstrom und die Schlittengeschwindigkeit gesteuert (Tab. 6.2.1). Der Sauerstoffanteil innerhalb der Anlage wurde hierbei durch Spülen mit Stickstoff auf unter 0,5% gesenkt.

Zur Bestimmung des Umsatzverlaufs der Dunkelhärtung wurden 2 g ELO und 60 mg UV9390c manuell miteinander vermischt und der Umsatz des mit 2 x 50 kGy gehärteten Films direkt nach der Bestrahlung durch IR-Spektroskopie anhand der Epoxidbande bei $\tilde{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{as} C-O-C) analysiert.

Experimenteller Teil

Tab. 6.2.1: Strahlstrom und Schlittengeschwindigkeit der Elektronenstrahlanlage „LARA“ für verschiedene Bestrahlungsdosen.

Bestrahlungsdosis [kGy]	Strahlstrom [mA]	Schlittengeschwindigkeit [Skalenteile]
1	1,1	7,5
2	2,2	7,5
5	5,3	7,5
10	9,4	7,5
20	7,5	3,0
50	10,0	1,5

Tab. 6.2.2: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Filmproben mit ELO.

Proben- nummer	Initiator (Masse [mg])	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse)	Dosis [kGy]
EB-44(100)	TASFA (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-45(100)	UV9385c (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-46(100)	UV9390c (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-47(100)	UV 1240 (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-48(100)	UV 1242 (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-49(100)	Irgacure 250 (150)	ELO (3)	-	-	2 x 50
EB-44(150)	TASFA (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-45(150)	UV9385c (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-46(150)	UV9390c (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-47(150)	UV 1240 (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-48(150)	UV 1242 (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-49(150)	Irgacure 250 (150)	ELO (3)	-	-	3 x 50
EB-58	UV9390c (20)	ELO (2)	-	-	3 x 50
EB-59	UV9390c (40)	ELO (2)	-	-	3 x 50
EB-60	UV9390c (60)	ELO (2)	-	-	3 x 50
EB-61	UV9390c (100)	ELO (2)	-	-	3 x 50
EB-62	UV9390c (200)	ELO (2)	-	-	3 x 50
EB-63	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	1 x 20
EB-64	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	2 x 20
EB-65	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	3 x 20
EB-66	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	4 x 20
EB-67	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	5 x 20

Experimenteller Teil

Tab. 6.2.2 (Forts.): Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Filmproben mit ELO.

Proben- nummer	Initiator (Masse [mg])	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse)	Dosis [kGy]
EB-68	UV9390c (180)	ELO (6)	-	-	6 x 20
EB-77	TASFA (60)	ELO (2)	-	-	1 x 50
EB-78	UV9385c (60)	ELO (2)	-	-	1 x 50
EB-79	UV9390c (60)	ELO (2)	-	-	1 x 50
EB-80	UV 1240 (60)	ELO (2)	-	-	1 x 50
EB-81	UV 1242 (60)	ELO (2)	-	-	1 x 50
EB-89	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R11 (1)	-	2 x 50
EB-90	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R12 (1)	-	2 x 50
EB-91	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R14 (1)	-	2 x 50
EB-92	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R16 (1)	-	2 x 50
EB-93	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R19 (1)	-	2 x 50
EB-94	UV9390c (60)	ELO (1)	Polypox R20 (1)	-	2 x 50
EB-95	UV9390c (60)	ELO (1,5)	DGEBA (0,5)	-	2 x 50
EB-96	UV9390c (60)	ELO (1,0)	DGEBA (1,0)	-	2 x 50
EB-97	UV9390c (60)	ELO (0,8)	DGEBA (0,8)	Polypox R16 (0,4 g)	2 x 50
EB-98	UV9390c (60)	ELO (0,8)	DGEBA (0,8)	Polypox R20 (0,4 g)	2 x 50
EB-112	UV9390c (60)	ELO (1,0)	DGEBA (1,0)	CPTX (6 mg)	2 x 50
EB-113	UV9390c (60)	ELO (1,0)	DGEBA (1,0)	CPTX (20 mg)	2 x 50

Experimenteller Teil

Tab. 6.2.3: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Filmproben mit ASO und ALO.

Proben- nummer	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse [g])	Komponente D (Masse [g])	Dosis [kGy]
EB-50	ASO (3,0)	-	-	-	3 x 50
EB-55	ASO (2,7)	PETA (0,3)	-	-	3 x 50
EB-56	ASO (2,4)	PETA (0,6)	-	-	3 x 50
EB-57	ASO (2,1)	PETA (0,9)	-	-	3 x 50
EB-69	ASO (0,8)	Ebecryl 600 (0,8)	HDA (0,18)	-	3 x 50
EB-70	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	HDA (0,18)	-	3 x 50
EB-71	ASO (0,8)	Ebecryl 600 (0,8)	HDA (0,4)	-	3 x 50
EB-72	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	HDA (0,4)	-	3 x 50
EB-73	ASO (1,2)	Ebecryl 600 (0,4)	HDA (0,18)	-	3 x 50
EB-74	ASO (1,2)	Ebecryl 610 (0,4)	HDA (0,18)	-	3 x 50
EB-75	ASO (1,2)	Ebecryl 600 (0,4)	HDA (0,4)	-	3 x 50
EB-76	ASO (1,2)	Ebecryl 610 (0,4)	HDA (0,4)	-	3 x 50
EB-83	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	PETA (0,4)	-	3 x 50
EB-84	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	PETA (0,2)	HDA (0,2)	3 x 50
EB-85	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	DPEPHA (0,4)	-	3 x 50
EB-86	ASO (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	DPEPHA (0,2)	HDA (0,2)	3 x 50
EB-87	ASO (1,2)	Ebecryl 610 (0,6)	PETA (0,4)	-	3 x 50
EB-88	ASO (1,2)	Ebecryl 610 (0,6)	DPEPHA (0,4)	-	3 x 50
EB-102	Mercryl LT (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	DPEPHA (0,4)	-	3 x 50
EB-103	Mercryl LS (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	DPEPHA (0,4)	-	3 x 50
EB-116	Mercryl LT (2,0)	-	-	-	3 x 50
EB-117	Mercryl LT (1,6)	Ebecryl 610 (0,4)	-	-	3 x 50
EB-118	Mercryl LT (0,8)	Ebecryl 610 (0,8)	-	-	3 x 50
EB-187	Mercryl LT (2,4)	SR348C (0,6)	-	-	3 x 50
EB-188	Mercryl LT (1,5)	SR348C (1,5)	-	-	3 x 50
EB-191	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	1 x 2
EB-192	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	2 x 2
EB-196	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	1 x 5
EB-199	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	1 x 10
EB-203	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	1 x 20
EB-209	Mercryl LT (5,0)	-	-	-	1 x 1

Experimenteller Teil

Im Gegensatz zu den restlichen Proben wurden die Composite für die Messung der Oberflächenhärte in einem Dispermaten der Firma Tescho für 4 h bei 60 °C mit 4000 rpm dispergiert und anschließend in einem Speedmixer der Firma Hauschild homogenisiert (Tab. 6.2.4).

Tab. 6.2.4: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Filmen für die Bestimmung der Oberflächenhärte.

Proben-nummer	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse [g])	Komponente D (Masse [g])	Dosis [kGy]
EB-246	Basisharz* (40)	PHP 14 (10)	Martinal ON 908 (50)	-	3 x 50
EB-247	Basisharz (40)	PHP 14 (10)	Martinal ON 908 (40)	MK (10)	3 x 50
EB-248	Basisharz (40)	PHP 14 (10)	Martinal ON 908 (30)	MK (20)	3 x 50
EB-249	Basisharz (40)	PHP 14 (10)	Martinal ON 908 (20)	MK (30)	3 x 50
EB-250	Basisharz (40)	PHP 14 (10)	Martinal ON 908 (10)	MK (40)	3 x 50
EB-251	Basisharz (40)	PHP 14 (10)	-	MK (50)	3 x 50
EB-252	Basisharz (40)	PHP 14 (5)	Martinal ON 908 (35)	MK (20)	3 x 50
EB-253	Basisharz (40)	PHP 14 (5)	Martinal ON 908 (20)	MK (35)	3 x 50
EB-254	Basisharz (16)	PHP 14 (8)	Martinal ON 908 (12)	MK (4)	3 x 50
EB-255	Basisharz (16)	PHP 14 (8)	Martinal ON 908 (4)	MK (12)	3 x 50

*Basisharz enthält 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C

6.3 Elektronenstrahlhärtung von Bulkproben

Die Elektronenstrahlhärtung der Bulkproben wurde extern bei der Firma BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG in Saal a. d. Donau durchgeführt. Die Harzformulierungen ohne Füllstoffe (Tab. 6.3.1 + 6.3.2) wurden im Speedmixer gemischt und vor Ort in Aluminiumformen (14 cm x 6 cm x 0,5 cm für Cone-Kalorimetrie-Probekörper und 5 cm x 5 cm x 0,5 cm für Probekörper zur OCT-Messung) gegossen und mit Dosen von 66 – 132 kGy gehärtet (33 kGy pro Durchlauf, Beschleunigungsspannung: 10 MV). Die Bestrahlung fand unter Luftatmosphäre statt. Durch Einsatz von Temperaturmessstreifen wurde die maximale Erwärmung von leeren und gefüllten Formen bei der Bestrahlung untersucht. Die Bestrahlung der Proben BGS-40 und BGS-42 fand in Teflonformen statt (5 cm x 5 cm x 0,5 cm).

Experimenteller Teil

Bei der Probe mit Polymethylmethacrylat als Additiv (BGS-72) wurde eine 10%ige Lösung von Plexiglas ZK20 in Aceton (60 g) hergestellt und diese anschließend im Speedmixer mit Mercryl LT (43,2 g) und SR248C (10,8g) vermischt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bei 60 °C wurde das Harz zur Homogenisierung erneut im Speedmixer gemischt.

Harzformulierungen mit Füllstoffpartikeln wurden in einem Dispermaten der Firma Tescho für 4 h bei 60 °C mit 4000 rpm dispergiert und anschließend im Speedmixer homogenisiert (Tab. 6.3.3). Ausgenommen hiervon sind Compositmischungen, die weder Genioperl P52, phosphorhaltige Nanopartikel oder Mikrokorund (MK) enthalten. Diese wurden analog zu den Harzgemischen ohne Füllstoffe ausschließlich im Speedmixer dispergiert.

Tab. 6.3.1: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Bulkproben mit ELO.

Proben- nummer	Initiator (Masse [g])	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse)	Dosis [kGy]
BGS-1	TASFA (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-2	UV9385c (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-3	UV9390c (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-4	UV1240 (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-5	UV1242 (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-6	Irgacure 250 (3)	ELO (60)	-	-	4 x 33
BGS-12	UV9390c (1,8)	ELO (48)	DGEBA (12)	-	4 x 33
BGS-13	UV9390c (1,8)	ELO (30)	DGEBA (30)	-	4 x 33
BGS-14	UV9390c (1,8)	ELO (28,5)	DGEBA (28,5)	Polypox R16 (3,0)	4 x 33
BGS-15	UV9390c (1,8)	ELO (28,5)	DGEBA (28,5)	Polypox R20 (3,0)	4 x 33

Experimenteller Teil

Tab. 6.3.2: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von Bulkproben mit ASO und ALO.

Proben- nummer	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse [g])	Dosis [kGy]
BGS-8	ASO (120)	-	-	4 x 33
BGS-16	Mercryl LT (60)	-	-	4 x 33
BGS-18	Mercryl LT (30)	Ebecryl 610 (30)	-	4 x 33
BGS-20	Mercryl LT (45,6)	Ebecryl 610 (11,4)	DPEPHA (3,0)	4 x 33
BGS-22	Mercryl LS (30)	Ebecryl 610 (30)	-	4 x 33
BGS-23	ASO (30)	Ebecryl 610 (30)	-	4 x 33
BGS-24*	Mercryl LT (80)	Ebecryl 610 (20)	-	4 x 33
BGS-25*	Mercryl LT (56)	Ebecryl 610 (14)	DOPOMA (30)	4 x 33
BGS-26	Mercryl LT (48)	Ebecryl 610 (12)	-	4 x 33
BGS-28	Mercryl LT (48)	SR348C (12)	-	4 x 33
BGS-29	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	Hycar 1300x13 (6,0)	4 x 33
BGS-30	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	Hycar 1300x31 (6,0)	4 x 33
BGS-40 ⁺	Mercryl LT (48)	Ebecryl 610 (12)	-	4 x 33
BGS-42 ⁺	Mercryl LT (48)	SR348C (12)	-	4 x 33
BGS-59	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	Desmophen P2586 (6,0)	4 x 33
BGS-60	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	Desmophen C2200 (6,0)	4 x 33
BGS-61	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	methacryliertes Desmophen P2586 (6,0)	4 x 33
BGS-62	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	methacryliertes Desmophen C2200 (6,0)	4 x 33
BGS-63	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Pripol 2033 (12,0)	4 x 33
BGS-64	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Priplast 1837 (12,0)	4 x 33
BGS-65	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Priplast 1838 (12,0)	4 x 33
BGS-66	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Priplast 3196 (12,0)	4 x 33
BGS-67	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	methacryliertes Pripol 2033 (12,0)	4 x 33
BGS-68	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	methacryliertes Priplast 1837 (12,0)	4 x 33
BGS-69	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	methacryliertes Priplast 1838 (12,0)	4 x 33
BGS-70	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	methacryliertes Priplast 3196 (12,0)	4 x 33
BGS-71	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	WAX OH 350D (12,0)	4 x 33
BGS-73	Mercryl LT (43,2)	SR348C (10,8)	Plexiglas ZK20 (6,0)	4 x 33
BGS-74	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Rokracure VP5535 (12,0)	4 x 33
BGS-77	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Genomer 4215 (12,0)	4 x 33
BGS-78	Mercryl LT (38,4)	SR348C (9,6)	Genomer 4267 (12,0)	4 x 33

*Bestrahlung erfolgte in Formen für Cone-Kalorimetrie-Prüfkörper

*Bestrahlung erfolgte in Teflon-Formen

Experimenteller Teil

Tab. 6.3.3: Harzmischungen und Bestrahlungsdosen von gefüllten Proben.

Proben- nummer	Komponente A (Masse [g])	Komponente B (Masse [g])	Komponente C (Masse [g])	Komponente D (Masse [g])	Dosis [kGy]
BGS-56	Basisharz* (35,7)	MK (9,0)	PNP 14 (15,3)	-	4 x 33
BGS-57	Basisharz (25,2)	MK (24,0)	PNP 14 (10,8)	-	4 x 33
BGS-79	Basisharz (54)	Genioperl P52 (6)	-	-	4 x 33
BGS-80	Basisharz (51)	Genioperl P52 (9)	-	-	4 x 33
BGS-81	Basisharz (48)	Glass Bubbles S60 (12)	-	-	4 x 33
BGS-83 ⁺	Basisharz (72)	Martinal ON 901 (48)	-	-	4 x 33
BGS-84 ⁺	Basisharz (72)	Martinal ON 904 (48)	-	-	4 x 33
BGS-85 ⁺	Basisharz (72)	Martinal ON 908 (48)	-	-	4 x 33
BGS-86 ⁺	Basisharz (72)	Martinal ON 921 (48)	-	-	4 x 33
BGS-87 ⁺	Basisharz (72)	PNP 14 (48)	-	-	4 x 33
BGS-88 ⁺	Basisharz (72)	PNP 18 (48)	-	-	4 x 33
BGS-89 ⁺	Basisharz (72)	PNP 25 (48)	-	-	4 x 33
BGS-90 ⁺	Basisharz (72)	PNP 27 (48)	-	-	4 x 33
BGS-96 ⁺	Basisharz (36)	MK (42)	Martinal ON 908 (42)	-	4 x 33
BGS-98 ⁺	Basisharz (60)	DOPOMA (12)	Martinal ON 908 (48)	-	4 x 33
BGS-99 ⁺	Basisharz (48)	DOPO (12)	Martinal ON 908 (48)	HEMA (12)	4 x 33
BGS-101 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	Martinal ON 908 (80)	-	4 x 33
BGS-102 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	Martinal ON 908 (64)	MK (16)	4 x 33
BGS-103 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	Martinal ON 908 (48)	MK (32)	4 x 33
BGS-104 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	Martinal ON 908 (32)	MK (48)	4 x 33
BGS-105 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	Martinal ON 908 (16)	MK (64)	4 x 33
BGS-106 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (16)	-	MK (80)	4 x 33
BGS-107 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (8)	Martinal ON 908 (56)	MK (32)	4 x 33
BGS-108 ⁺	Basisharz (64)	PNP 14 (8)	Martinal ON 908 (32)	MK (56)	4 x 33

*Basisharz enthält 80 Ma% Mercryl LT und 20 Ma% SR348C

*Bestrahlung erfolgte in Formen sowohl für die OCT-Messung als auch die Cone-Kalorimetrie

6.4 Thermische Härtung von Harzen mit acryliertem Leinöl

Mercryl LT (80 g), Ebecryl 610 (20 g) und Dibenzoylperoxid wurden im Speedmixer gemischt und in einer Aluminiumform (16 cm x 9 cm x 0.6 cm, hochkant) 5 h bei 70 °C, 16 h bei 80 °C und 3 h bei 120 °C in einem Wärmeschrank unter Luftatmosphäre ausgehärtet. Man erhielt einen blassgelben, klaren Probekörper. Dieser wies einen dünnen flüssigen Film, an der Oberfläche, die der Luft ausgesetzt war, auf.

6.5 Methacrylatmodifizierung von Additiven mit Hydroxylgruppen

6.5.1 Polycarbonate

Das hydroxylterminierte Polycarbonat wurde zusammen mit Methacrylsäure-(2-isocyanatoethylester) (MIEE) unter Schutzgasatmosphäre für 2 h auf 70 °C erhitzt. Der Umsatz wurde durch IR-Spektroskopie anhand der Bande bei $\tilde{\nu} = 2265 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{ N}=\text{C}=\text{O}$) verfolgt, indem alle 15 min eine Probe des Reaktionsgemischs entnommen und ein IR-Spektrum aufgenommen wurde. Man erhielt das Produkt als farblosen, wachsartigen Feststoff.

Tab. 6.5.1: Zusammensetzung der Reaktionsansätze für die Synthese von methacrylierten Polycarbonaten.

Probennummer	PCA-1	PCA-2
Produkt	methacryliertes Desmophen C2200	methacryliertes Desmophen P2586
Polycarbonat	Desmophen C2200	Desmophen P2586
m [g]	10,0	10,0
M [g/mol]	2000	1000
n [mmol]	5,0	10,0
MIEE		
m [g]	1,55	3,10
M [g/mol]	155,16	155,16
n [mmol]	10,0	20,0
Eq	2,0	2,0
Produkt	farbloser Feststoff	farbloser Feststoff

6.5.2 Oleochemische Dimerdiole und Polyesterdiole

Das Dimerdiol bzw. das Polyesterdiol wurden zusammen mit MIEE und 4-(1-Pyrrolidiny)-pyridin unter Schutzgasatmosphäre für 30 min auf 50 °C und für weitere 60 min auf 70 °C erhitzt. Der Umsatz wurde wiederum durch IR-Spektroskopie verfolgt, indem alle 15 min eine Probe entnommen und ein IR-Spektrum aufgenommen wurde. Man erhielt das Produkt als ölige Flüssigkeit.

Tab. 6.5.2: Zusammensetzung der Reaktionsansätze für die Synthese von methacryliertem Dimerdiol bzw. methacrylierten Polyesterdiolen.

Probennummer		PRA-3	PRA-4	PRA-5	PRA-6
Produkt		methacryliertes Priplast 1837	methacryliertes Priplast 1838	methacryliertes Priplast 3196	methacryliertes Pripol 2033
Diol		Priplast 1837	Priplast 1838	Priplast 3196	Pripol 2033
	m [g]	20,0	20,0	20,0	20,0
	M [g/mol]	1047	2036	3000	536
	n [mmol]	19,1	9,82	6,67	37,3
MIEE	m [g]	5,93	3,05	2,07	11,57
	M [g/mol]	155,16	155,16	155,16	155,16
	n [mmol]	38,2	19,64	13,33	74,6
	Eq	2,0	2,0	2,0	2,0
4-(1-Pyrrolidiny)-pyridin	m [mg]	56,3	29,6	19,8	111,2
	M [g/mol]	148,21	148,21	148,21	148,21
	n [mmol]	0,38	0,20	0,13	0,75
	Eq	0,02	0,02	0,02	0,02
Produkt		blassgelbe Flüssigkeit	gelbe Flüssigkeit	blassgelbe Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit

6.6 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Bei der Dynamisch Mechanischen Analyse wird die Probe einer sinusförmigen Deformation bei kontinuierlich steigender Temperatur unterworfen. Es werden die Kraftamplitude, die Verformungsamplitude sowie die Phasenverschiebung zwischen den beiden Signalen gemessen. Aus den Messergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf das viskoelastische Verhalten des Materials ziehen und man kann die Glasübergangstemperatur der Polymerprobe bestimmen.

Für die Dynamisch Mechanische Analyse wurde eine Prüfmaschine des Typs Rheometrics Solid Analyser 3-RSA 6 verwendet.

Für die Untersuchung von Filmen wurden diese mit einer Rasierklinge vom Glasträger abgelöst. Anschließend wurden sie mit einer diamantbeschichteten Plotterklinge (Gesellschaft für Diamantprodukte) zugeschnitten, um seitliche Einrisse in den spröden Filmen zu vermeiden. Die Untersuchungen der Filme wurden mittels rechteckiger Zuggeometrie (15 mm x 10 mm x 0,1 mm) bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0,03% mit einer Heizrate von 4 K/min durchgeführt.

Bei gefrästen Probekörpern aus Bulkproben (50 mm x 6 mm x 3 mm) wurde eine Drei-Punkt-Biege-Geometrie (Auflageabstand: 40 mm) bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0,003% mit einer Heizrate von 4 K/min verwendet.

Die Glasübergangstemperatur T_g wurde aus dem Maximum des $\tan \delta$ ermittelt.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm OriginPro 8G.

6.7 Infrarotspektroskopie

Infrarotstrahlung regt durch Absorption Molekülschwingungen und -rotationen an. Diese Absorptionen werden als Banden im IR-Spektrum dargestellt.⁸⁶ In Abhängigkeit der Lage und Größe der Banden können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur einer Substanz bzw. auf den Umsatz funktioneller Gruppen bei chemischen Reaktionen gezogen werden.

Die IR-Messungen wurden auf einem BioRad FTS 165 mit einer Golden Gate-Einheit von Specac durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden mit 32 Scans ermittelt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Omnic 7.4.

Die Bestimmung des Umsatzes von sekundären Epoxiden erfolgte anhand der Fläche der Bande bei $\tilde{\nu} = 820 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{as} C-O-C). Zur Normierung wurde die Fläche der Banden von $\tilde{\nu} = 2790 - 3030 \text{ cm}^{-1}$ (ν C-H) herangezogen. Der Umsatz wurde anhand Gl. 6.1 berechnet.

$$\text{Umsatz [\%]} = 100 \times \left(1 - \frac{A_{\text{Epoxid, Produkt}} / A_{\text{CH, Produkt}}}{A_{\text{Epoxid, Edukt}} / A_{\text{CH, Edukt}}} \right) \quad \text{Gl. 6.1}$$

A = Bandenfläche

Der Verlauf von Reaktionen mit Isocyanaten wurde anhand der Bande bei $\tilde{\nu} = 2265 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{ N}=\text{C}=\text{O}$) verfolgt. Hierzu wurde dem Reaktionsgemisch alle 15 min eine Probe entnommen und gemessen. Die Reaktion war vollständig abgeschlossen, sobald die Bande im Spektrum nicht mehr vorlag.

6.8 Raman-Spektroskopie

Wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, so tritt ein kleiner Teil des Lichts als Streustrahlung aus der Probe, die eine Frequenzverteilung besitzt. Sie wird durch Absorption und Reemission verbunden mit einer Schwingungsanregung bzw. -auslöschung in der Probe verursacht. Die Differenz zwischen der Frequenz der eingestrahlten Linie und einer Raman-Linie entspricht der Frequenz dieser Schwingung.⁸⁶ Wie bei der IR-Spektroskopie können auch hier Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur einer Substanz bzw. auf den Umsatz funktioneller Gruppen bei chemischen Reaktionen gezogen werden.

Die Raman-Messungen erfolgten auf einem Thermo Electron Nicolet 5700TM mit NXR Raman-Modul (Anregungslaser: Nd:YVO4976 Diodenlaser 1064 nm, Detektor: InGaAs). Die Spektren wurden bei Flüssigproben mit 256 Scans und bei Festkörperproben mit 2048 Scans ermittelt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Omnic 7.4. Zur Bestimmung des Umsatzes von (Meth-)acrylatgruppen wurde die Fläche der Bande bei $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ C}=\text{C}$) analysiert. Zur Normierung wurde die Fläche der Banden von $\tilde{\nu} = 2790 - 3130 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ C-H}$) herangezogen. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte anhand Gl. 6.2.

$$\text{Umsatz [\%]} = 100 \times \left(1 - \frac{A_{\text{Acrylat, Produkt}} / A_{\text{CH, Produkt}}}{A_{\text{Acrylat, Edukt}} / A_{\text{CH, Edukt}}} \right) \quad \text{Gl. 6.2}$$

A = Bandenfläche

6.9 Optical Crack Tracing (OCT)

Das Optical Crack Tracing ist eine von der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite (PYCO) entwickelte Methode zur Bestimmung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{1c} eines Materials, welcher ein Maß für die Bruchzähigkeit darstellt.⁸⁶ Im Gegensatz zur herkömmlichen K_{1c} -Messmethode (ISO 13586) wird nicht nur die Rissinitiierung untersucht, sondern durch optische Verfolgung des Rissverlaufs kontinuierlich der K_1 -Wert in Abhängigkeit von der Risslänge bestimmt. So ist auch eine korrekte Ermittlung des K_{1c} -Wertes möglich, wenn eine Überhöhungen bei Beginn der Rissausbreitung durch einen schlechten Anriss vorliegt. Außerdem werden zusätzliche Informationen über die Rissausbreitung gewonnen, z. B. ob sich der Riss kontinuierlich oder aufgrund eines stick-slip-Mechanismus sprunghaft ausbreitet.

Die Probekörperform entsprach ISO 13586 mit $W = 35$ mm. Die Messungen erfolgten auf einer Instron 4465 Prüfmaschine mit einer 500 N-Messdose. Die Zuggeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Die Rissausbreitung wurde mit einer digitalen Videokamera aufgenommen und mit der Software LaVision ausgewertet.

6.10 Cone-Kalorimetrie

Bei der Cone-Kalorimetrie (Hersteller: Fire Testing Technology Ltd.) wird die Probe (6 cm x 6 cm x 0,5 cm) kontinuierlich von einem Infrarotstrahler, der sich 25 mm über der Probe befindet, mit 50 kW/m² bestrahlt (Abb. 6.13.1).⁸⁸ Zur Charakterisierung des Brandverhaltens wird die Wärmefreisetzungsrate (HRR), die maximale mittlere Wärmeemission (MARHE), die Gesamtrauchfreisetzung (TSR) sowie die Masse des Brandrückstands ermittelt.

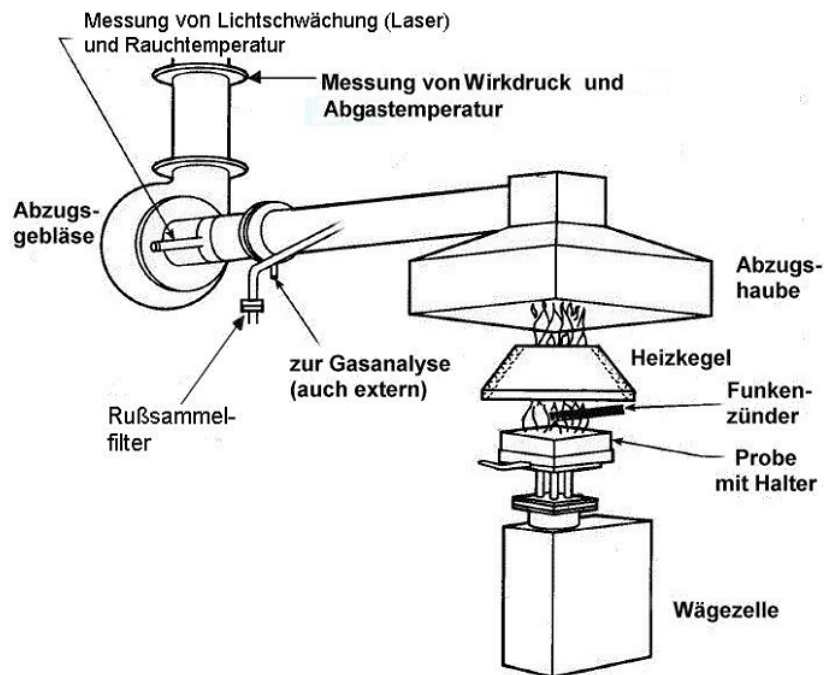


Abb. 6.13.1: Schematische Darstellung eines Cone-Kalorimeters.⁸⁹

6.11 Volumendilatometrie

Die Volumendilatometrie ist ein Verfahren zur Untersuchung des Volumenschrumpfs von Harzsystemen bei der Härtung. Die Messungen wurden von der InnoMat GmbH in Teltow durchgeführt.

Bei der Volumendilatometrie wird die Probe in eine Glaskapillare gegeben und mit Quecksilber überschichtet (Abb. 6.14.1). Eine Lichtschranke misst die Höhe der Quecksilbersäule in der Kapillare. Aus der Änderung der Füllhöhe bei der thermischen oder UV-Härtung lässt sich der Volumenschrumpf der Probe berechnen.⁹⁰

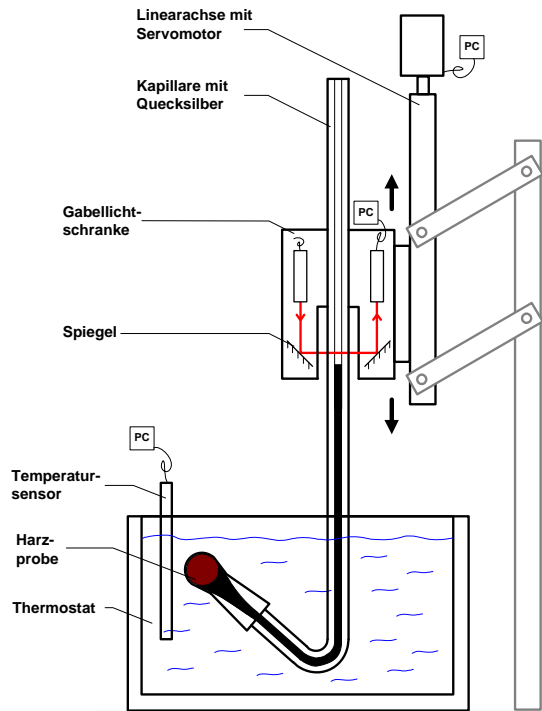


Abb. 6.14.1: Schematischer Aufbau der Volumendilatometrie.⁹⁰

6.12 Viskosimetrie

Bei der Viskosimetrie wird die Zähflüssigkeit einer Probe untersucht. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wird auf eine Platte die Probe aufgetragen. Eine weitere Platte dreht sich mit einem bestimmten Abstand über der ersten Platte periodisch hin und her. Aus dem Widerstand, den die Probe dieser Bewegung entgegensetzt, lässt sich die Viskosität ermitteln.

Die Messungen wurden auf dem Prüfgerät Rheometrics ARES durchgeführt. Der Plattendurchmesser betrug 25 mm und der Plattenabstand 0,5 mm. Die Viskosität der Proben wurde bei 25 °C mit einer Frequenz von 1 Hz und einem Strain von 5,0% ermittelt.

6.13 Mikrohärtemessung

Die Mikrohärtemessung ist ein Verfahren zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Oberfläche eines Materials. Hierbei wird ein Indentor mit geringer Kraft in den Prüfkörper gedrückt. Die Eindringtiefe bei einer bestimmten Kraft ist ein Maß für die Oberflächenhärte des Materials.

Die Messungen wurden am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig mit einem Fischerscope H100C durchgeführt. Der Indentor war eine Diamantpyramide. Die Kraft/Eindringkurve von Filmen mit einer Dicke von ca. 100 µm wurde mit folgenden Parametern ermittelt:

Krafterhöhung: 1 mN / 20 s

Kriechen unter Last: 5 s

Kraftreduzierung: 1 mN / 20 s

Kriechen ohne Last: 5 s

6.14 Wasseraufnahme

Zur Bestimmung des Verlaufs der Wasseraufnahme der elektronenstrahlgehärteten Harze und Composite wurden Probekörper (5 mm x 5 mm x 50 mm) gewogen und anschließend 30 Tage bei 30 °C in deionisiertem Wasser gelagert. Nach einem, drei, sieben, 14, 21 und 30 Tagen Lagerzeit wurden die Proben mit einem Papiertuch an der Oberfläche getrocknet und anschließend gewogen.

Um die Gesamtwasseraufnahme zu ermitteln, wurden dünne Probenplättchen (40 mm x 5 mm x 0,5 mm) gewogen und danach bei 30 °C in deionisiertem Wasser gelagert. Sie wurden alle zwei Tage mit einem Papiertuch an der Oberfläche abgetrocknet und gewogen, bis sie Gewichtskonstanz aufwiesen.

7 Literatur

1. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788-1802.
2. Sharma, V.; Kundu, P. P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 983-1008.
3. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Rüscher, M.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2292-2310.
4. Güner, F. S.; Yağcı, Y.; Erciyes, A. T. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633-670.
5. Gandini, A. *Macromolecules* **2008**, 41, 9491-9504.
6. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. <http://www.fnr.de>
7. Polar Foods, Inc. <http://www.polarfoods.net>
8. Fernandez, A. M.; Conde, A., Monomer Reactivity Ratios of Tung Oil and Styrene. In *Polymer Applications of Renewable-Resource Materials*, New York, August 1981.
9. Binder, R. G.; Applewhite, T. H.; Kohler, G. O.; Goldblatt, L. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1962**, 39, 513-517.
10. Adler, B. *persönliche Mitteilung*; **2007**, (Dracosa AG, Bitterfeld-Wolfen).
11. Mallégol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 39, 107-113.
12. Franz, G.; Sheldon, R. A., Oxidation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH: Weinheim, 1985; Vol. A18, p 261.
13. Li, F.; Larock, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1044-1056.
14. Li, F.; Hansen, M. V.; Larock, R. C. *Polymer* **2001**, 42, 1567-1579.
15. Li, F.; Larock, R. C. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1018-1025.
16. Henna, P. H.; Andjelkovic, D. D.; Kundu, P. P.; Larock, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 979-985.
17. Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, 112, 10-30.
18. HOBUM Oleochemicals GmbH. <http://www.hobum.de>
19. Cognis GmbH. <http://www.cognis.com>
20. Käß, H.; Biokunststoffe in Europa. In *7. Internationales Symposium „Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen“*, Erfurt, 09./10.09.2009.

21. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zoebelein, H.; Falbe, J. *Angew. Chem.* **1988**, 100, 41-62.
22. Soy Stats 2009. <http://www.soystats.com>
23. Miyagawa, H.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45, 487-495.
24. Miyagawa, H.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 629-635.
25. Miyagawa, H.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 636-641.
26. Park, S.-J.; Jin, F.-L.; Lee, J.-R. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 724- 727.
27. Jin, F.-L.; Park, S.-J. *Polym. Int.* **2008**, 57, 577-583.
28. Park, S.-J.; Jin, F.-L.; Lee, J.-R.; Shin, J.-S. *Eur. Polym. J.* **2004**, 41, 231-237.
29. Crivello, J. V.; Narayan, R. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 692-699.
30. Crivello, J. V.; Narayan, R.; Sternstein, S. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2073- 2087.
31. Chakrapani, S.; Crivello, J. V. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1998**, A35, 1-20.
32. Behera, D.; Banthia, A. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109, 2583-2590.
33. Fies, M.; Endres, H.; Klagge, R., UV-curing Resins based on Renewable Raw Materials. In *RadTech Europe 2003*, Berlin, 3.11.-5.11.2003.
34. Lu, J.; Wool, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 2481-2488.
35. Heinrich. *persönliche Mitteilung*; **2010**, (BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, Wiehl).
36. Advanced Electron Beams (AEB).
http://www.aeb.com/electron_beam/electron_beam_primer
37. Glauser, T.; Johansson, M.; Hult, A. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 274, 20-24.
38. Glauser, T.; Johansson, M.; Hult, A. *Polymer* **1999**, 40, 5297-5302.
39. Nishisuiji, D. A.; Marinucci, G.; Evora, M. C.; Silva, L. G. d. A. e. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2007**, 265, 135-138.
40. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *Macromolecules* **1977**, 10, 1307-1315.
41. Crivello, J. V.; Lee, J. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 3951-3968.
42. Crivello, J. V. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1999**, 151, 8-21.

43. Crivello, J. V.; Fan, M.; Bi, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 44, 9-16.
44. Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 639-647.
45. Pappas, S. P.; Pappas, B. C.; Gatechair, L. R.; Jilek, J. H.; Schnabel, W. *Polym. Photochem.* **1984**, 5, 1-22.
46. Boey, F. Y. C.; Chia, N. K.; Rath, S. K.; Abadie, M. J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 3099-3108.
47. Ghosh, N. N.; Palmese, G. R. *Bull. Mater. Sci.* **2005**, 28, 603-607.
48. Ribeiro, R.; Morgan, R. J.; Bonnaud, L.; Lu, J.; Sue, H.-J. *J. Compos. Mater.* **2005**, 39, 1433-1447.
49. Raghavan, J.; Baillie, M. R. *Polym. Compos.* **2000**, 21, 619-629.
50. Zhang, Z.-G.; Sui, G.; Zhong, W.-H.; Sun, Z.-J. *Polym. Polym. Compos.* **2002**, 10, 467-480.
51. Degrand, H.; Cazaux, F.; Coqueret, X.; Defoort, B.; Boursereau, F.; Larnac, G. *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, 68, 885-891.
52. Udagawa, A.; Yamamoto, Y.; Inoue, Y.; Chûjô, R. *Polymer* **1992**, 33, 264-267.
53. Mehnert, R.; Hartmann, E.; Gläsel, H.-J.; Rummel, S.; Bauer, F.; Sobottka, A.; Elsner, C. *Materialwiss. Werkstofftech.* **2001**, 32, 774-780.
54. Patacz, C.; Defoort, B.; Coqueret, X. *Radiat. Phys. Chem.* **2000**, 59, 329-337.
55. Glauser, T.; Hult, A.; Johansson, M.; Kornmann, X.; Berglund, L. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 280/281, 20-25.
56. Coqueret, X.; Krzeminski, M.; Ponsaud, P.; Defoort, B. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, 78, 447-561.
57. Hodgkin, J. H.; Simon, G. P.; Varley, R. J. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 3-10.
58. Pearson, R. A.; Yee, A. F. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 2571-2580.
59. Janke, C. J.; Dorsey, G. F.; Havens, S. J.; Lopata, V. J., Toughened Epoxy Resins Cured by Electron Beam Radiation. In *28th International SAMPE Technical Conference*, 1996.
60. Kim, J. K.; Robertson, R. E. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 161-174.
61. Barthel, H.; Gottschalk-Gaudig, T.; Schäfer, O.; Uhlig, C.; Bauer, M. *Micromaterials and Nanomaterials* **2009**, 11, 92-94.
62. Phipps, M. A.; Pritchard, G.; Abou-Torabi, A. *Polym. Polym. Compos.* **1995**, 3, 71-77.

63. Singh, R. P.; Zhang, M.; Chan, D. *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 781-788.
64. Luda, M. P.; Balabanovich, A. I.; Camino, G. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, 65, 25-40.
65. Brown, N.; Aggleton, M. *Reinf. Plast.* **1999**, 43, (10), 44-45.
66. Levchik, S. V.; Weil, E. D. *Polym. Int.* **2004**, 53, 1901-1929.
67. Levchik, S.; Piotrowski, A.; Weil, E.; Yao, Q. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 57-62.
68. Schäfer, A.; Seibold, S.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 685-696.
69. Wang, C. S.; Lin, C. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 3903-3909.
70. Schäfer, A.; Seibold, S.; Walter, O.; Döring, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 557-560.
71. Lin, C. H.; Wu, C. Y.; Wang, C. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 228-235.
72. Wang, C.-S.; Shieh, J.-Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73, 353-361.
73. Bauer, M. Verwendung hydroxylhaltiger Phosphinate als und zur Herstellung von Flammenschutzmitteln, die sich zur Einbindung in Polymerharze eignen, damit hergestellte neue Phosphinate mit organisch polymerisierbaren Gruppen sowie flammgeschützte Polymerharze. EP1544227A1, 2005.
74. Bauer, M.; Just, B. Phosphororganische Verbindungen enthaltende Prepolymere und Verwendungen dafür. DE102005015605A1, 2006.
75. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 5630-5644.
76. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6717-6727.
77. Wypych, G., *Handbook of Fillers*. 2 ed.; ChemTec Publishing: Toronto, 1999.
78. Xiao, W.; He, P.; Hu, G.; He, B. *J. Fire Sci.* **2001**, 19, 369-377.
79. Beari, F.; Brand, M.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Metternich, H. J.; Monkiewicz, J.; Siesler, H. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 208-216.
80. Gläsel, H.-J.; Hartmann, E.; Wennrich, L.; Höche, T.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 70-77.

81. Gläsel, H.-J.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Wennrich, L.; Prager-Duschke, A.; Khalil, H.; Hallmeier, K. H.; Makhova, L.; Thieroff, C.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 1140-1148.
82. Cook, W. D.; Chen, S.; Chen, F.; Kahveci, M. U.; Yagci, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 5474-5487.
83. Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Cholli, A. L.; Ellis, T. S.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1985**, 18, 1091-1095.
84. Pethrick, R. A.; Hollins, E. A.; McEwan, I.; E. A. Pollock; Hayward, D. *Polym. Int.* **1996**, 39, 275-288.
85. Lazauskaite, R.; Grazulevicius, J. V., In *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, American Scientific: New York, 2003; Vol. 2, p 335.
86. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. ed.; Thieme: Stuttgart, 2002.
87. Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite.
<http://www.pyco.fraunhofer.de/FuE/Methodenentwicklung/OCT/index.jsp>
88. Mühlenberg, T., *Vergleichende Untersuchungen zum Brandverhalten von Verbundwerkstoffen mittels Cone-Kalorimeter* BTU Cottbus, 2005.
89. Babrauskas, V. Ten Years of Heat Release Research with the Cone Calorimeter.
<http://www.doctorfire.com/cone>
90. Uhlig, C.; Motzkus, R.; Bauer, A.; Müller, J.; Kahle, O.; Bauer, M., Automatisierte Volumendilatometrie. In *Werkstoffwoche*, München, 21.9.-23.9.2004.